(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 392 934**

(51) Int. CI.:

C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)
C08G 18/81 (2006.01)
C08L 75/16 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **10000955 .4**
(96) Fecha de presentación: **30.01.2010**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2218746**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **18.08.2010**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de alofanatos especialmente reactivos y de baja viscosidad con grupos que pueden endurecer actínicamente y su uso para la preparación de recubrimientos especialmente resistentes al rayado**

(30) Prioridad:

12.02.2009 DE 102009008569

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:

17.12.2012

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

17.12.2012

(73) Titular/es:

BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de alofanatos especialmente reactivos y de baja viscosidad con grupos que pueden endurecer actínicamente y su uso para la preparación de recubrimientos especialmente resistentes al rayado

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de productos de reacción especialmente reactivos y de baja viscosidad de poliisocianatos, que contienen grupos etilénicamente insaturados, activados, que reaccionan con polimerización bajo la acción de radiación actínica, así como al uso de estos productos de reacción en agentes de recubrimiento y recubrimientos especialmente resistentes al rayado obtenidos a partir de estos.

El término “reactivo“ se refiere en este contexto a la reactividad relacionada con un endurecimiento mediante radiación actínica, es decir, a la tendencia a la reticulación con influjo de radiación.

El endurecimiento de sistemas de recubrimiento que portan enlaces dobles activados mediante radiación actínica como, por ejemplo, luz UV, radiación IR o también radiación de electrones se conoce y está establecido industrialmente. Se trata de uno de los procedimientos de endurecimiento más rápidos en la tecnología de recubrimientos. Agentes de recubrimiento basados en este principio se designan por tanto como sistemas que endurecen o endurecibles por radiación o actínicamente.

Condicionado por requerimientos ecológicos y económicos en sistemas de pinturas modernos se debe usar la menor cantidad de disolvente orgánico posible o prácticamente nada para la regulación de la viscosidad, existiendo el deseo de usar materias primas ya de baja viscosidad. Para este fin se conocen desde hace tiempo poliisocianatos con estructura de alofanato como se describen, entre otros, en el documento EP-A 0682012.

En la técnica se preparan estos mediante reacción de un alcohol mono- o polihidroxílico con grandes cantidades de diisocianato alifático y/o cicloalifático en exceso (véanse los documentos GB-A 994890, EP-A 0000194 o EP-A 0712840). A continuación se realiza la separación del diisocianato que no ha reaccionado mediante destilación a vacío. Según el documento DE-A 19860041 se puede llevar a cabo este procedimiento también con compuestos con funcionalidad OH con enlaces dobles activados como, por ejemplo, acrilatos de hidroxialquilo, apareciendo no obstante dificultades para la preparación de productos especialmente de bajo contenido en monómeros. Debido a que la etapa de destilación debe proceder a temperaturas de hasta 135º C para poder reducir el contenido en isocianato residual suficientemente (< 0,5% en peso de monómero residual), pueden iniciarse térmicamente ya durante la purificación enlaces dobles, de modo que ya no se pueden obtener productos perfectos.

La preparación de aglutinantes que endurecen con radiación, que contienen alofanato, de bajo contenido en monómeros basados en poliuretano se describe en los documentos EP-A 0867457 y US-A 5739251. Estos aglutinantes no portan sin embargo enlaces dobles activados, sino grupos aliléter no reactivos (estructura R-O-CH_2-$CH=CH_2$). Por tanto se necesita la adición de diluyentes reactivos (ésteres de bajo peso molecular de ácido acrílico) que incorporan la reactividad UV necesaria.

Igualmente no han faltado intentos de preparar alofanatos indirectamente, a partir de derivados de isocianato como uretanos e isocianatos. De este modo el documento EP-A 0825211 describe un procedimiento para la formación de estructuras de alofanato partiendo de oxadiazintrionas, sin citarse aquí no obstante derivado alguno que se endurezca por radiación con enlaces dobles activados. La transferencia a las realizaciones especiales de sistemas que endurecen por radiación se describe en el documento WO 2004/033522.

Una vía adicional es la apertura de uretdionas (véase Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001, 28º, 405-419 así como el documento US-A 2003 0153713) para obtener estructuras de alofanato, que han podido transferirse con éxito igualmente a sistemas que endurecen con radiación (documento WO 2005/092942).

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

El documento US 5777024 describe la preparación de alofanatos que endurecen con radiación de baja viscosidad mediante una reacción de monómeros con funcionalidad hidroxi, que portan enlaces dobles activados, con grupos isocianato de isocianurato-poliisocianatos modificados con alofanato. A este respecto los restos unidos por los grupos alofanato están saturados con lo que se renuncia a una posible mayor funcionalidad.

En el documento EP-B 694531 se describe un procedimiento de varias etapas para la preparación de alofanatos hidrofilizados con grupos que endurecen con radiación. A este respecto se prepara sin embargo en primer lugar un uretano con funcionalidad NCO y acrilato, que se hidrofiliza y a continuación se alofanatiza con adición de un uretano con funcionalidad NCO y acrilato adicional. Como temperatura del procedimiento para la alofanatización se indican temperaturas de 100 a 110° C.

Finalmente se propuso en el documento EP-A 1645582 un procedimiento que partiendo de diisocianatos sencillos conduce mediante reacción con acrilatos con funcionalidad hidroxi sin destilación de los productos a alofanatos de baja viscosidad. Sin embargo es desventajoso de este procedimiento que sólo se alcance una velocidad de reacción satisfactoria con sales de amonio de difícil obtención. A su vez las viscosidades de los productos descritos no son tan bajas como, por ejemplo, las viscosidades de los alofanatos que se obtienen mediante el procedimiento descrito en el documento EP-A 0825211. Además la reactividad también es susceptible de mejora.

Se pueden conseguir viscosidades más bajas con el procedimiento descrito en el documento EP-A 1645582, usando un catalizador de cinc básico adecuado, como se describe en el documento EP-A 2031005. Se puede conseguir también una mejora adicional de la viscosidad si se usan mezclas adecuadas de distintos hidroxiacrilatos como se

indica en el documento EP-A 2031003. Sobre todo la combinación de ambos procedimientos conduce a productos con muy bajas viscosidades. Sin embargo es sobre todo susceptible de mejora la resistencia al rayado de recubrimientos que se basan en tales aglutinantes. La reactividad tampoco se puede aumentar.

Por tanto fue el objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento con el que se pudieran obtener alofanatos reticulables con radiación actínica (alofanatos que endurecen con radiación) de muy baja viscosidad con mayor reactividad, así como agentes de recubrimiento basados en estos, que condujeran a recubrimientos con resistencia al rayado especialmente alta.

Partiendo del documento EP-A 1645582 se ha encontrado ahora que se puede conseguir una clara mejora de la reactividad así como una reducción adicional de la viscosidad con alofanatos que endurecen con radiación y una mejora clara de la resistencia al rayado de los recubrimientos obtenidos de estos, si se usa además de una mezcla adecuada de acrilatos de hidroxialquilo también acrilatos de hidroxialquilo e hidroxiacrilatos modificados con caprolactona que porten varios grupos acrilato. A este respecto es de valorar como especialmente sorprendente que el efecto de fuerte aumento de la viscosidad de tales monooles de acrilato polifuncionales pueda ser más que compensada con acrilatos de hidroxialquilo modificados con caprolactona, sin que se vean perjudicadas en gran medida la reactividad de los alofanatos, así como la resistencia al rayado y resistencia de los recubrimientos que se obtienen con ellos.

Es por tanto objeto de la invención un procedimiento para la preparación de alofanatos que endurecen con radiación con contenidos en monómero residual de menos del 0,5% en peso y un contenido en NCO de menos del 1% en peso, en el que partiendo de

A) compuestos que contienen grupos isocianato,

B) una mezcla compuesta por

I) (met)acrilatos de hidroxialquilo,

II) (met)acrilatos de hidroxialquilo modificados con caprolactona y

III) compuestos de bajo peso molecular con Mn < 1000 g/mol, que contienen además de un grupo OH al menos dos grupos (met)acrilato,

C) dado el caso compuestos que endurecen con radiación distintos de B) con grupos reactivos frente a NCO,

D) dado el caso compuestos con grupos reactivos frente a NCO, sin grupos que endurecen con radiación,

E) dado el caso en presencia de un catalizador

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

F) un catalizador de alofanatización y

G) dado el caso una amina terciaria

en donde la relación de grupos NCO de los compuestos de A) a los grupos OH de los compuestos de B), dado el caso C) y dado el caso D) es de 1,45 : 1,0 a 1,1 : 1,0.

Es ventajoso el procedimiento de acuerdo con la invención si se usa en el componente B) una mezcla que se compone de 30 a 60% en moles de parte I), de 15 a 35% en moles de parte II) y de 15 a 35% en moles de parte III), con la condición de que respectivamente la suma de las tres partes de 100% en moles y el término mol en mezclas industriales se refiera a los grupos OH.

Es ventajoso el procedimiento de acuerdo con la invención si en el componente B) la parte I) se compone de 20 a 80% en moles de acrilato de 2-hidroxietilo y de 80 a 20% en moles de acrilato de 2-hidroxipropilo, con la condición de que respectivamente la suma de las dos partes de 100% en moles.

Es ventajoso el procedimiento de acuerdo con la invención si el componente B) parte III) se compone de acrilatometacrilato de glicerina y/o triacrilato de pentaeritritol.

Es ventajoso el procedimiento de acuerdo con la invención si en el componente A) están contenidos hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI) y/o 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano.

Es ventajoso el procedimiento de acuerdo con la invención si la relación de grupos NCO de los compuestos de A) a los grupos OH de los compuestos de B), dado el caso C) y dado el caso D) es de 1,35 : 1,0 a 1,3 : 1,0.

Es ventajoso el procedimiento de acuerdo con la invención si la alofanatización se lleva a cabo hasta que el producto final presente un contenido en NCO inferior al 0,2% en peso.

Un objeto más de la invención son alofanatos que endurecen con radiación que se obtienen según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Un objeto más de la invención es el uso de alofanatos que endurecen con radiación que se obtienen según el procedimiento de acuerdo con la invención, para la preparación de recubrimientos y pinturas así como adhesivos,

tintas de impresión, resinas de moldeo, pastas dentales, colas, sustancias protectoras fotosensibles, sistemas de estereolitografía, resinas para materiales compuestos y pastas para juntas.

Un objeto más de la invención es un agente de recubrimiento que contiene

a) uno o varios de los alofanatos que endurecen con radiación, que se obtienen según el procedimiento de acuerdo con 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 con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica,

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

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

e) iniciadores,

f) dado el caso disolventes y

g) dado el caso coadyuvantes y aditivos.

Un objeto más de la invención son sustratos recubiertos con recubrimientos que se obtuvieron con ayuda de un alofanato que se endurece con radiación, que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención.

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

Como compuestos A) que contienen isocianato se tienen en cuenta poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Son poliisocianatos adecuados 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 un resto hidrocarburo C_6-C_{15} aromático, un resto hidrocarburo C_4-C_{12} alifático o un resto hidrocarburo C_6-C_{15} cicloalifático, por ejemplo diisocianatos del grupo de 2,4-/2,6-toluenodiisocianato (TDI), metilendifenildiisocianato (MDI), triisocianatononano (TIN), naftildiisocianato (NDI), 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, 3-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexilisocianato (isoforondiisocianato = IPDI), tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), 2-metil-pentametilendiisocianato, 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato (THDI), dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiciclohexilmetano, 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 α,α,α',α'-tetrametil-m- o -p-xililendiisocianato (TMXDI) así como mezclas constituidas por estos compuestos.

Igualmente son adecuados como compuestos A) que contienen isocianato los productos de reacción de los isocianatos citados previamente consigo mismos o unos con otros, por ejemplo, para dar uretdionas (como, por ejemplo, Desmodur® N3400, Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE) o isocianuratos (como, por ejemplo, Desmodur® N3300 (de tipo de alta viscosidad) o Desmodur® N3600 (de tipo de baja viscosidad), ambos de Bayer MaterialScience, Leverkusen, DE).

Además son adecuados como compuestos A) que contienen isocianato productos de reacción de los isocianatos citados previamente con otros compuestos que reaccionan frente a isocianato dando prepolímeros. Tales compuestos reactivos frente a isocianato son sobre todo polioles como, por ejemplo, polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles y alcoholes polihidroxílicos. Como polioles se pueden usar compuestos hidroxílicos de alto peso molecular y en cantidades inferiores también de bajo peso molecular.

En consecuencia los compuestos del componente A) se pueden usar directamente en el procedimiento de acuerdo con la invención o se preparan partiendo de una etapa previa discrecional mediante pre-reacción, antes de llevarse a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención.

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

Por grupos que endurecen con radiación se entiende en el marco de la presente invención grupos que reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica. Estos son grupos viniléter, maleilo, fumarilo, maleimida, diciclopentadienilo, acrilamida, acrilo, y metacrilo, prefiriéndose los grupos viniléter, acrilato y/o metacrilato y prefiriéndose especialmente los grupos acrilato.

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

Para el procedimiento de acuerdo con la invención se usa como componente B) una mezcla de I) (met)acrilatos de hidroxialquilo, II) (met)acrilatos de hidroxialquilo modificados con caprolactona y III) compuestos de bajo peso molecular (Mn < 1000g/mol) que contienen además un grupo OH al menos dos grupos (met)acrilato.

(Met)acrilatos de hidroxialquilo (I) en el sentido de la presente invención son compuestos con un peso molecular (Mn) inferior a 200 g/mol, que presentan además de un grupo OH también un grupo acrilato o un grupo metacrilato. A modo de ejemplo son de citar aquí (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-

hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo y (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo. Se usan preferiblemente (met)acrilato de 2-hidroxietilo y (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, se usan con especial preferencia a este respecto acrilato de 2-hidroxietilo y acrilato de 2-hidroxipropilo y de forma particularmente preferida mezclas de acrilato de 2-hidroxietilo y acrilato de 2-hidroxipropilo. Tales mezclas contienen preferiblemente de 20 a 80% en moles de acrilato de 2-hidroxietilo y de 80 a 20% en moles de acrilato de 2-hidroxipropilo, con especial preferencia de 40 a 60% en moles de acrilato de 2-hidroxietilo y de 60 a 40% en moles de acrilato de 2-hidroxipropilo, con la condición de que la suma de acrilato de 2-hidroxietilo y acrilato de 2-hidroxipropilo sea de 100% en moles.

(Met)acrilatos de hidroxialquilo (II) modificados con caprolactona en el sentido de la presente invención son (met)acrilatos de hidroxialquilo, preferiblemente acrilatos de hidroxialquilo, con especial preferencia acrilato de 2-hidroxietilo, como se describen en I), que se hacen reaccionar con ε-caprolactona en una esterificación con apertura del anillo. A este respecto se incorporan en promedio de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 8 moléculas de ε-caprolactona, de modo que resulta una molécula que contiene poliéster con un grupo hidroxi y un grupo (met)acrilato, preferiblemente un grupo acrilato, que presenta un peso molecular (Mn) de 200 g/mol a 2500 g/mol, preferiblemente de 200 g/mol a 1000 g/mol y con muy especial preferencia de 230 g/mol a 500 g/mol. Tales productos pueden adquirirse comercialmente, se citan a modo de ejemplo Tone M100® (Dow, Schwalbach, DE), Miramer M100® (Rahn AG, Zürich, CH), Pemcure 12a® (Cognis, Monheim, D) o SR 495 (Sartomer, París, FR).

Compuestos de bajo peso molecular (Mn < 1000 g/mol) que contienen además de un grupo OH al menos dos grupos (met)acrilato (III) en el sentido de la presente invención, son productos basados en polioles de bajo peso molecular, en los que están incorporados en promedio al menos dos (met)acrilatos mediante un enlace éster. A este respecto se trata de mezclas industriales que contienen como productos secundarios también compuestos sin OH, compuestos con más de dos grupos OH o compuestos con menos de dos grupos acrilato. A modo de ejemplo se citan di(met)acrilato de glicerina, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de di(trimetilolpropano) o penta(met)acrilato de di(pentaeritritol). Igualmente se pueden usar los tipos etoxilados o propoxilados correspondientes. Se prefiere usar acrilatometacrilato de glicerina, diacrilato de trimetilolpropano, acrilato de pentaeritritol, triacrilato de di(trimetilolpropano) o pentaacrilato de di(pentaeritritol), se prefiere especialmente el uso de triacrilato de pentaeritritol, acrilatometacrilato de glicerina o mezclas de estos dos acrilatos, se prefiere muy especialmente el uso de pentaeritritol.

El componente B) contiene de 20 a 80% en moles de (met)acrilatos de hidroxialquilo (I), de 10 a 50% en moles de (met)acrilatos de hidroxialquilo (II) modificados con caprolactona y de 10 a 50% en moles de compuestos de bajo peso molecular (Mn < 1000g/mol), que contienen además de un grupo OH al menos dos grupos (met)acrilato (III), preferiblemente de 30 a 60% en moles de I, de 15 a 35% en moles de II y de 15 a 35% en moles de III, con la condición de que respectivamente la suma de los tres componentes de 100% en moles y el término mol se refiera en mezclas industriales a los grupos OH.

Los componentes del componente B) se pueden premezclar para la síntesis, pero se prefieren dosificar sucesivamente al componente A), sin ser relevante la secuencia.

Además de los compuestos insaturados con funcionalidad OH del componente B) se puede plantear, pero no preferiblemente, usar en el procedimiento de acuerdo con la invención otros compuestos C) que se pueden endurecer bajo la acción de radiación actínica, distintos de B), que presentan grupos reactivos frente a NCO como, por ejemplo, OH, SH o NH.

Como compuestos que se pueden usar como componente C) en el marco de la presente invención se entiende aquellos que contienen además de uno o varios grupos OH, SH o NH también uno o varios grupos viniléter, maleílo, fumarilo, maleimida, diciclopentadienilo, acrilamida. Igualmente se pueden usar como componente C) aquellos compuestos que contienen grupos OH, SH o NH y grupos acrilo o metacrilo, que no se encuentran bajo las definiciones del componente B).

Compuestos que contienen grupos hidroxilo adecuados del componente C) son, por ejemplo, mono(met)acrilato de poli(óxido de etileno) (por ejemplo, PEA6 / PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido), mono(met)-acrilato de poli(óxido de propileno) (por ejemplo, PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido), mono(met)acrilato de poli(óxido de alquileno) (por ejemplo, PEM63P, Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido), mono(met)acrilato de hidroxibutilo.

Igualmente también son adecuados como componente de C) alcoholes que se obtienen a partir de la reacción de ácidos que contienen enlaces dobles con compuestos epoxídicos que dado el caso contienen enlaces dobles, por ejemplo, los productos de reacción de ácido (met)acrílico y bisfenol A-diglicidiléter.

Además se puede plantear usar poliésteres que contienen grupos OH que contienen grupos insaturados, por ejemplo aquellos que contienen anhídrido de ácido maleico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido (met)acrílico.

Además de los compuestos insaturados con funcionalidad OH de los componentes B) y dado el caso C) se pueden usar en el procedimiento de acuerdo con la invención también compuestos D) no reactivos bajo la acción de radiación actínica que presentan grupos reactivos frente a NCO como, por ejemplo, OH, SH o NH.

Se pueden usar conjuntamente como componente D), por ejemplo, polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles y alcoholes polihidroxílicos para influir en las propiedades del producto. Como polioles se pueden usar compuestos hidroxílicos de alto peso molecular y en cantidades inferiores también de bajo peso molecular.

Compuestos hidroxílicos de alto peso molecular comprenden los hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres, hidroxipolitioéteres, hidroxipoliacetales, hidroxipolicarbonatos, alcoholes grasos diméricos y/o esteramidas habituales en la química del

poliuretano, respectivamente con pesos moleculares medios de 400 a 8000 g/mol, preferiblemente aquellos con pesos moleculares medios de 500 a 6500 g/mol. Compuestos hidroxílicos de alto peso molecular preferidos son hidroxipoliéteres, hidroxipoliésteres e hidroxipolicarbonatos.

Como compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular se pueden usar polioles habituales en la química del poliuretano con pesos moleculares de 62 a 399, 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, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, glicerina, trimetilolpropano, hexanotriol-1,2,6, butanotriol-1,2,4, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, metilglicósido y 4,3,6-dianhidrohexitol.

Como polieterpolioles son adecuados los poliéteres habituales en la química del poliuretano como, por ejemplo, los compuestos de adición y/o de adición mixtos preparados con uso de moléculas iniciadoras di- a hexavalentes como agua o los polioles mencionados anteriormente o aminas que presentan de 1 a 4 enlaces NH, del tetrahidrofurano, óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, del óxido de butileno o de la epiclorhidrina, especialmente del óxido de etileno y/o del óxido de propileno. Se prefieren poliéteres de óxido de propileno que presenten de 2 a 4 grupos hidroxilo en promedio, que pueden contener hasta el 50% en peso de unidades de poli(óxido de etileno) incluidas.

Como poliesterpolioles son adecuados, por ejemplo, productos de reacción de alcoholes monohidroxílicos, preferiblemente dihidroxílicos y dado el caso adicionalmente trihidroxílicos con ácidos carboxílicos polibásicos, preferiblemente dibásicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres también se pueden usar los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o ésteres de ácido policarboxílico correspondientes de alcoholes inferiores o sus mezclas para la preparación de poliésteres. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática aromática y/o heterocíclica y dado el caso, por ejemplo, estar sustituidos con átomos de halógeno y/o insaturados. A modo de ejemplo son de mencionar 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, ácidos grasos diméricos y triméricos como ácido oleico, dado el caso en mezcla con ácidos grasos monoméricos, éster dimetílico del ácido tereftálico o éster bis-glicólico del ácido tereftálico. Se prefieren hidroxipoliésteres que funden por debajo de 60º C con 2 ó 3 grupos OH terminales.

Los policarbonatopolioles que se consideran se obtienen mediante reacción de derivados de ácido carbónico, por ejemplo, carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con dioles. Como dioles de este tipo se consideran, 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-hidroxi-etoxi)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. Preferiblemente el componente diol retiene de 40 a 100% en peso de hexanodiol, preferiblemente hexanodiol-1,6, y/o derivados de hexanodiol, preferiblemente aquellos que presentan junto con grupos OH terminales grupos éter o éster, por ejemplo, productos que se obtuvieron mediante reacción de 1 mol de hexanodiol con al menos 1 mol, preferiblemente de 1 a 2 moles de caprolactona según el documento DE-A 1770245, o mediante eterificación de hexanodiol consigo mismo para dar el di- o trihexilenglicol. La preparación de tales derivados se conoce, por ejemplo, del documento DE-A 1570540. También se pueden usar muy bien los poliéter-policarbonatodioles descritos en el documento DE-A 3717060.

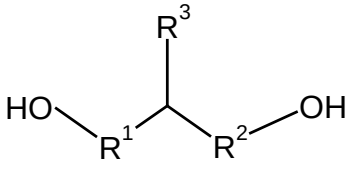
Los hidroxipolicarbonatos deben ser esencialmente lineales. Sin embargo estos pueden estar también ligeramente ramificados, dado el caso, mediante la inclusión de componentes polifuncionales, especialmente polioles de bajo peso molecular. Para ello son adecuados, por ejemplo, trimetilolpropano, hexanotriol-1,2,6, glicerina, butanotriol-1,2,4, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, metilglicósido y 4,3,6-dianhidrohexitol.

Además se pueden incorporar grupos de efecto hidrofilizante, de forma particular si se prevé un uso en medio acuoso, por ejemplo, en una pintura acuosa. Grupos de efecto hidrofilizante son grupos iónicos, que pueden ser de naturaleza catiónica o aniónica y/o grupos hidrófilos no iónicos. Compuestos de efecto dispersante catiónicos, aniónicos o no iónicos son aquellos que contienen, por ejemplo, grupos sulfonio, amonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato, fosfonato o los grupos que se pueden transformar mediante formación de sal en los grupos citados previamente (grupos potencialmente iónicos) o grupos poliéter y se pueden incorporar mediante grupos reactivos frente a isocinato presentes. Grupos reactivos frente a isocianato adecuados preferidos 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 como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiaminapropílico o butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamina-β-etil-sulfónico, 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 0916647, ejemplo 1) y sus sales alcalinas y/o de amonio; el aducto de bisulfito de sodio a buteno-2-diol-1,4, polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y $NaHSO_3$ descritos, por ejemplo, en el documento DE-A 2 446 440 (páginas 5 a 9, fórmulas I-III) así como en componentes que pueden transformarse en grupos catiónicos como N-metil-dietanolamina como componentes constitutivos hidrófilos. Compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferidos son aquellos que se presentan en grupos carboxi o carboxilato y/o sulfonato y/o grupos amonio. Compuestos iónicos especialmente preferidos son aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, como las sales de N-(2-aminoetil)-β-alanina, el ácido 2-(2-amino-etilamino-)etanosulfónico o el producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1) así como el ácido dimetilolpropiónico.

Compuestos de efecto hidrofilizante no iónicos adecuados son, por ejemplo, polioxialquilenéteres, que contienen al

menos un grupo hidroxi o amino. Estos poliéteres contienen una proporción del 30% en peso a 100% en peso de componentes que se derivan del óxido de etileno. Se tienen en cuenta poliéteres estructurados linealmente de una funcionalidad entre 1 y 3, pero también compuestos de fórmula general (I),



Fórmula (I)

en la que

R^1 y R^2 significan independientemente uno de otro respectivamente un resto alifático, cicloalifático o aromático divalente con 1 a 18 átomos de C, que pueden estar interrumpidos con átomos de oxígeno y/o nitrógeno, y

R^3 representa un resto de poli(óxido de etileno) terminado con alcoxi.

Compuestos de efecto hidrofilizante no iónicos son, por ejemplo, también alcoholes de poli(óxido de alquileno) y poliéter monohidroxílicos, que presentan como media estadística de 5 a 70, preferiblemente de 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, como se pueden obtener de forma conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo, en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, editorial Chemie, Weinheim páginas 31-38).

Moléculas iniciadoras adecuadas son, por ejemplo, alcoholes monohidroxílicos saturados como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico, dietilenglicol-monoalquiléteres como, por ejemplo, dietilenglicolmonobutiléter, alcoholes insaturados como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleínico, alcoholes aromáticos como fenol, los cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralifáticos como alcohol bencílico, alcohol anísico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o diciclohexilamina así como aminas secundarias heterocíclicas como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Moléculas iniciadoras preferidas son alcoholes monohidroxílicos saturados. Se prefiere usar especialmente dietilenglicolmonobutiléter como molécula iniciadora.

Para la reacción de alcoxilación son óxidos de alquileno adecuados particularmente óxido de etileno y óxido de propileno, que se pueden usar en secuencia discrecional o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

Los alcoholes de poli(óxido de alquileno)-poliéter son de poli(óxido de alquileno)-poliéteres puros o poli(óxido de alquileno)-poliéter mixtos, cuyas unidades de óxidos de alquileno constituyen al menos 30% en moles, preferiblemente al menos 40% en moles de unidades de óxido de etileno. Compuestos no iónicos preferidos son poli(óxido de alquileno)-poliéteres mixtos monofuncionales que presentan al menos 40% en moles de unidades de óxido de etileno y como máximo 60% en moles de unidades de óxido de propileno.

Especialmente con el uso de un agente de hidrofilización que contiene grupos iónicos se debe verificar su influencia en el efecto de catalizadores E) y sobre todo F). Por este motivo se prefieren agentes hidrofilizantes no iónicos.

Como compuestos del componente de catalizador E) se tienen en cuenta catalizadores de uretanización conocidos por el especialista en la técnica como compuestos orgánicos de estaño, compuestos de cinc o catalizadores amínicos. Como compuestos orgánicos de estaño son de citar a modo de ejemplo: diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, bis-acetoacetonato de dibutilestaño y carboxilatos de estaño como, por ejemplo, octoato de estaño. Los catalizadores de estaño citados se pueden usar dado el caso en combinación con catalizadores aromáticos como aminosilanos o 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano. Como compuesto de cinc se puede usar, por ejemplo, acetilacetonato de cinc u octoato de cinc.

Se prefieren en E) dilaurato de dibutilestaño u octoato de cinc como catalizador de uretanización.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa conjuntamente en general el componente catalizador E) en cantidades de 0,001 a 5,0% en peso, preferiblemente de 0,001 a 0,1% en peso referido al contenido en sólido del producto del procedimiento.

Como catalizador F) se pueden usar catalizadores de alofanatización conocidos por el especialista en la técnica como las sales de cinc octoato de cinc, acetilacetonato de cinc y 2-etilcaproato de cinc, o compuestos de tetraalquilamonio 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 cinc.

A este respecto con el término, octoato de cinc en el marco de esta invención se entiende también mezclas de productos isoméricos industriales que además de distintos octoatos isoméricos pueden contener también proporciones de sales de cinc de ácidos grasos C_6-C_{19}. Ejemplos de productos de utilidad preferidos son Borchi Kat 22 de la compañía Borchers GmbH, Langenfeld, DE o Tegokat® 620 de la compañía Goldschmidt GmbH, Essen, DE.

El catalizador de alofanatización se usa en cantidades de 0,001 a 5,0% en peso, preferiblemente de 0,001 a 1,0% en peso y con especial preferencia de 0,05 a 0,5% en peso, referido al contenido en sólido del producto del

procedimiento.

Fundamentalmente se puede usar para la reacción de uretanización en E) el catalizador de alofanatización F) y se simplifica la forma de proceder de dos etapas en una reacción de una etapa.

El catalizador F) se puede añadir en una porción de una vez pero también en porciones o también de forma continua. Se prefiere una adición de una vez.

Con el uso del octoato de cinc preferido como catalizador de alofanatización la reacción de alofanatización puede transcurrir según las indicaciones del documento EP-A 2031005 muy lentamente y frecuentemente sin completarse, de modo que en este caso se prefiere usar como componente G) una amina terciaria. Aminas terciarias adecuadas poseen preferiblemente al menos nueve átomos de carbono, pudiendo estar contenidos tanto restos aromáticos como también alifáticos, que pueden estar formando puentes entre ellos. Preferiblemente las aminas no contienen otros grupos funcionales. 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*-tributilamina, *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 de 0,01 a 5,0% en peso, preferiblemente de 0,01 a 1,0% en peso y con especial preferencia de 0,05 a 0,5% en peso, referido al contenido en sólido del producto del procedimiento.

Se prefiere realizar la reacción de alofanatización hasta que el contenido en NCO del producto se encuentre por debajo del 0,5% en peso, con especial preferencia por debajo del 0,2% en peso.

Básicamente es posible convertir un contenido residual en grupos NCO con compuestos reactivos frente a NCO como, por ejemplo, alcoholes tras finalizar la reacción de alofanatización. De este modo se obtienen productos con contenidos en NCO muy especialmente bajos.

También es posible portar los catalizadores E) y/o F) según los procedimientos conocidos por el especialista en la técnica sobre materiales soporte y usarlos como catalizadores heterogéneos.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar de forma opcional en situaciones discrecionales disolventes o diluyentes reactivos. Sin embargo esto no se prefiere.

Los disolventes adecuados son inertes frente a los grupos funcionales presentes del producto del procedimiento desde el momento de la adición hasta el final del procedimiento. Son adecuados, por ejemplo, disolventes usados en la tecnología de pinturas como hidrocarburos, cetonas y ésteres, por ejemplo, tolueno, xileno, isooctano, acetona, butanona, metilisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de butilo, tetrahidrofurano, N-metilpirrolidona, dimetil-acetamida, dimetilformamida, sin embargo preferiblemente no se añade disolvente alguno.

Como diluyentes reactivos se pueden usar conjuntamente compuestos que se (co)polimerizan igualmente con endurecimiento por radiación UV y por tanto se incorporan en la red polimérica y son inertes frente a grupos NCO. Tales diluyentes reactivos se describen a modo de ejemplo en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, volumen 2, 1991, SITA Technology, Londres, páginas 237 a 285. Estos pueden ser ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico, preferiblemente del ácido acrílico con alcoholes mono- o multifuncionales. Como alcoholes son adecuados, por ejemplo, los butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanotes isoméricos, además de alcoholes cicloalifáticos como isobornol, ciclohexanol y ciclohexanoles alquilados, diciclopentanol, alcoholes arilalifáticos como fenoxietanol y nonilfeniletanol, así como alcoholes tetrahidrofurfurílicos. Además se pueden usar derivados alcoxilados de estos alcoholes. Alcoholes dihidroxílicos adecuados son, por ejemplo, alcoholes 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. Alcoholes dihidroxílicos preferidos son hexanodiol-1,6, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Alcoholes trihidroxílicos adecuados son glicerina o trimetilolpropano o sus derivados alcoxilados. Alcoholes tetrahidroxílicos son pentaeritritol o sus derivados alcoxilados.

Los aglutinantes de acuerdo con la invención se deben estabilizar frente a polimerización prematura. Por tanto se añade como aglutinante del componente A) o B) antes y/o durante la reacción estabilizadores, que inhiben la polimerización. Se prefiere a este respecto el uso de fenotiazina. Otros posibles estabilizadores son fenoles como para-metoxifenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona o 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. Son también adecuados compuestos N-oxílicos para la estabilización como, por ejemplo, N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) o sus derivados. Igualmente se pueden incorporar los estabilizadores también químicamente con el aglutinante, a este respecto son adecuados compuestos de las clases mencionadas anteriormente especialmente si portan otros grupos alcohol alifáticos libres o grupos amina primarios o secundarios y con ello se pueden unir por grupos uretano o urea químicamente a compuestos del componente A). Para este fin es especialmente adecuado el N-óxido de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidina.

Por contra se usan menos preferiblemente otros estabilizadores como, por ejemplo, compuestos de la clase de HALS (HALS = fotoestabilizadores de amina impedida) en A) o B), ya que no posibilitan de forma conocida estabilización efectiva alguna y muchas veces pueden llevar a una polimerización radicalaria “perniciosa” de grupos insaturados.

Los estabilizadores se han de seleccionar de modo que sean estables bajo la influencia de los catalizadores E) y F) y no reaccionen en las condiciones de reacción con un componente del procedimiento de acuerdo con la invención. Esto puede llevar a la pérdida de la propiedad de estabilización.

Para la estabilización de la mezcla de reacción, especialmente de la polimerización prematura frente a grupos insaturados, se puede conducir un gas que contenga oxígeno, preferiblemente aire, en y/o sobre la mezcla de reacción. Se prefiere que el gas posea una proporción lo más baja posible en humedad para evitar reacción indeseada con la presencia de isocianato.

Por lo general se añade durante la preparación del aglutinante de acuerdo con la invención un estabilizador y a continuación conseguir una estabilidad a largo plazo de nuevo post-estabilizado con un estabilizador fenólico y dado el caso se satura con aire el producto de reacción.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa el componente estabilizador de forma típica en cantidades de 0,001 a 5,0% en peso, preferiblemente de 0,01 a 2,0% en peso y con especial preferencia de 0,05 a 1,0% de peso referido al contenido en sólidos del producto del procedimiento.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a temperaturas como máximo de 100º C, preferiblemente de 20 a 100º C, con especial preferencia de 40 a 100º C, de forma particular de 60 a 90º C.

No tiene importancia si una o las dos etapas del procedimiento de acuerdo con la invención se llevan a cabo de forma continua, por ejemplo, en un mezclador estático, extrusor o amasadora o de forma discontinua, por ejemplo, en un reactor agitado.

Se lleva a cabo preferiblemente el procedimiento de acuerdo con la invención en un reactor agitado.

El transcurso de la reacción se puede seguir mediante equipos de medida instalados en el recipiente de reacción adecuados y/o en función de análisis en muestras recogidas. Se conocen por parte del especialista en la técnica procedimientos adecuados. Se trata por ejemplo de medidas de viscosidad, medidas 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 próximo (NIR). Se prefiere el control por IR de grupos NCO libres presentes (para grupos NCO alifáticos, bandas a aproximadamente ν = 2272 cm^{-1}) y estudios de CG sobre compuestos que no hayan reaccionado de A), B), dado el caso C) y dado el caso D).

Los alofanatos insaturados que se obtienen según el procedimiento de acuerdo con la invención, de forma particular basados en HDI usado preferiblemente, presentan viscosidades de cizalla preferidas a 23º C $\leq$ 100.000 mPas, con especial preferencia $\leq$ 50.000 mPas y de forma particular < 30.000 mPas.

Los alofanatos insaturados que se obtienen según el procedimiento de acuerdo con la invención, de forma particular basados en HDI usado preferiblemente, presentan pesos moleculares medios numéricos preferidos M_n de 600 a 5000 g/mol, con especial preferencia de 750 a 2500 g/mol.

Los alofanatos insaturados que se obtienen según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan contenidos preferidos en monómeros de di- o triisocianato libres por debajo de 0,5% en peso, con especial preferencia por debajo de 0,1% en peso.

Los alofanatos que endurecen con radiación de acuerdo con la invención se pueden usar para la preparación de recubrimientos y pinturas así como adhesivos, tintas de impresión, resinas de moldeo, pastas dentales, colas, sustancias protectoras fotosensibles, sistemas de estereolitografía, resinas para materiales compuestos y pastas para juntas. En el caso de adhesión o cierre hermético es sin embargo condición previa que en el endurecimiento con radiación al menos uno de los dos sustratos que se van a adherir o hermetizar sea permeable a la radiación UV, por ejemplo debe ser por regla general transparente. En la radiación de electrones se ha de prestar atención a una permeabilidad suficiente para los electrones. Se prefiere el uso en pinturas y recubrimientos.

Un objeto más de la invención son agentes de recubrimiento que contienen

a) uno o varios de los alofanatos que endurecen con radiación de acuerdo con 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 con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica,

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

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

e) iniciadores,

f) dado el caso disolventes y

g) dado el caso coadyuvantes y aditivos.

Los poliisocianatos del componente b) son conocidos por el especialista en la técnica. Se prefiere usar aquí dado el caso compuestos modificados con grupos isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona y/o iminooxadiazintriona basados en hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, 4,4-diisocianatodiciclohexilmetano y/o trimetilhexametilendiisocianato.

Los grupos NCO pueden estar bloqueados a este respecto, usándose como agentes de bloqueo los compuestos

citados ya en la descripción del componente A).

A los compuestos del componente c) pertenecen compuestos como especialmente uretanoacrilatos preferiblemente basados en hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, 4,4`-diisocianatodiciclohexilmetano y/o trimetilhexametilendiisocianato, que pueden estar modificados dado el caso con grupos isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona y/o iminoxadiazintriona, que no presentan funciones que contienen hidrógeno activo, reactivas frente a grupos isocianato.

Los uretanoacrilatos que contienen NCO se pueden adquirir comercialmente en Bayer AG, Leverkusen, DE como Desmolux® D100, Desmolux® UA VP LS 2396 o Desmolux® XP 2510.

Además se pueden usar los diluyentes reactivos ya descritos y conocidos en la técnica de los recubrimientos que endurecen con radiación como constituyente de c), en tanto estos no contengan grupos reactivos con 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 activados como hidroxilo, amina o tiol.

Se prefieren compuestos polihidroxílicos saturados, por ejemplo, los polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles, poli(met)acrilatopolioles, poliuretanopolioles conocidos de la tecnología del recubrimiento, del adhesivo, de las tintas de impresión o de las pastas para juntas, que no presenten grupos que reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de radiación actínica.

Son compuestos con funcionalidad hidroxi insaturados, por ejemplo, los epoxiacrilatos, poliesteracrilatos, polieteracrilatos, uretanoacrilatos así como poliacrilatos acrilados conocidos en la técnica de los recubrimientos que endurecen con radiación, que presentan un índice de OH de 30 a 300 mg de KOH/g.

Además se pueden usar los diluyentes reactivos ya descritos y conocidos en la técnica de los recubrimientos que endurecen con radiación como constituyente de d), en tanto contengan grupos NCO reactivos con grupos NCO.

Como iniciadores del componente e) para una polimerización por radicales se pueden considerar para el uso iniciadores activables por radiación y/o térmicamente. A este respecto se prefieren fotoiniciadores que se activan mediante luz UV o visible. Son fotoiniciadores compuestos conocidos, que se adquieren comercialmente, en los que se diferencia entre iniciadores unimoleculares (tipo I) y bimoleculares (tipo II). Son sistemas (tipo I) adecuados compuestos cetónicos 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. Son adecuados además iniciadores (tipo II) como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxido de acilfosfina, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina, óxido de bisacilfosfina, éster del ácido fenilglioxílico, camferquinona, α-aminoalquilfenona, α,α-dialcoxiacetofenona y α-hidroxialquilfenona.

Los iniciadores, que se usan en cantidades entre el 0,1 y el 10% en peso, preferiblemente de 0,1% a 5% en peso, referido al peso del aglutinante de pintura, se pueden usar como sustancia individual o, debido a efectos sinérgicos frecuentemente ventajosos, también en combinación unos con otros.

Si se usan radiaciones de electrones en lugar de radiación UV no se necesita fotoiniciador alguno. La radiación de electrones como es conocida por el especialista en la técnica, se produce mediante emisión térmica y se acelera mediante una diferencia de potencial. Los electrones ricos en energía golpean luego contra una lámina de titanio y se conducen hasta el aglutinante que se va a endurecer. Los principios generales del endurecimiento con electrones se describen con detalle en “Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints“, volumen 1, P K T Oldring (Ed.), SITA Technology, Londres, Inglaterra, página 101 a 157, 1991.

En el caso de un endurecimiento térmico de los enlaces dobles activados, esto se puede realizar también con adición de formadores de radicales que se descomponen térmicamente. Son adecuados, como es sabido por el especialista en la técnica, por ejemplo los compuestos peroxi como los dialcoxidicarbonatos como, por ejemplo, peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo), peróxidos de dialquilo como, por ejemplo, peróxido de dilaurilo, perésteres de ácidos aromáticos o alifáticos como, por ejemplo, perbenzoato de terc-butilo o 2-etilhexanoato de terc-amilperoxi, peróxidos inorgánicos como, por ejemplo, peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio, peróxidos orgánicos como, por ejemplo, 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano, peróxido de dicumilo, hidroperóxido de terc-butilo o también compuestos azo como 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamida], 1-[(ciano-1-metil-etil)azo]formamida, 2,2'-azobis(N-butil-2-metilpropionamida), 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metilpropionamida), 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida}, 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida. Son posibles también 1,2-difeniletano altamente sustituidos (benzopinacoles) como, por ejemplo, 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano, 1,1,2,2-tetrafenil-etanodiol-1,2 o también sus derivados sililados.

Es también posible usar una combinación de iniciadores activables con luz UV y térmicamente.

A los disolventes del componente f) pertenecen disolventes como, por ejemplo, hidrocarburos, cetonas y ésteres, por ejemplo, tolueno, xileno, isooctano, acetona, butanona, metilisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de butilo, tetrahidrofurano, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida.

Además pueden estar contenidos en el componente g) para el aumento de la estabilidad frente a inclemencias metereológicas de la capa de pintura endurecida también absorbedores de radiación UV y/o estabilizadores HALS. Se prefiere la combinación. Los primeros deberían tener un intervalo de absorción de 390 nm como máximo como tipos de trifeniltriazina (por ejemplo, Tinuvin® 400 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania)),

benzotriazoles como Tinuvin® 622 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania) o dianilidas del ácido oxálico (por ejemplo Sanduvor® 3206 (Clariant, Muttenz, Suiza))) y se añaden de 0,5 a 3,5% en peso referido a la resina sólida. Se adquieren comercialmente estabilizadores HALS adecuados (Tinuvin® 292 o Tinuvin® 123 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania) o Hostavin® 3258 (Clariant, Muttenz, Suiza). Son cantidades preferidas de 0,5 a 2,5% en peso referido a la resina sólida.

Igualmente pueden estar contenidos en g) pigmentos, colorantes, cargas, aditivos de nivelación y desaireación.

Además de esto pueden estar contenidos, en tanto se requieran, los catalizadores conocidos de la química del poliuretano para la aceleración de la reacción NCO/OH en g). Estos son, por ejemplo, sales de estaño o de cinc o compuestos orgánicos de estaño, jabones de estaño y/o cinc como, por ejemplo, octoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño o aminas terciarias como, por ejemplo, diazabiciclo[2,2,2]octano (DABCO).

La aplicación del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención sobre el material que se va a recubrir se realiza con los procedimientos habituales y conocidos en la tecnología de recubrimientos como inyección, rasquetado, con rodillo, vertido, inmersión, proyección, extendido o pulverización o técnicas de impresión como serigrafía, impresión en huecograbado, impresión flexográfica o impresión offset así como mediante procedimientos de transferencia.

Son sustratos adecuados, por ejemplo, madera, metal, especialmente también metal como se usa en las aplicaciones del denominado pintado de alambre, bobina, lata o recipiente, además de plásticos 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 (abreviaturas según la norma DIN 7728T1), papel, cuero, materiales textiles, fieltro, vidrio, madera, materiales de madera, corcho, sustratos unidos inorgánicos como placas de madera y fibrocemento, componentes electrónicos o sustratos minerales. Se puede pintar también sustratos que se componen de diferentes materiales mencionados previamente, o sustratos ya recubiertos como vehículos, aviones o barcos así como sus piezas, especialmente carrocerías o piezas montadas. Es también posible aplicar el agente de recubrimiento sólo de forma temporal sobre un sustrato, endurecer luego parcial o completamente y dado el caso desprenderlo de nuevo para preparar, por ejemplo, láminas.

Para el endurecimiento se pueden eliminar total o parcialmente mediante aireación, por ejemplo, disolventes contenidos.

A continuación o simultáneamente se pueden llevar a cabo sucesivamente o simultáneamente el o los procesos de endurecimiento térmicos dado el caso necesarios y el y los procesos de endurecimiento fotoquímicos.

En caso necesario se puede realizar el endurecimiento térmico a temperatura ambiente pero también a temperatura elevada, preferiblemente de 40 a 160° C, preferiblemente de 60 a 130° C, con especial preferencia de 80 a 110° C.

En el uso de fotoiniciadores en e) se realiza el endurecimiento con radiación preferiblemente mediante acción de radiación rica en energía, por tanto radiación UV o luz natural, por ejemplo, luz de longitudes de onda de 200 a 700 nm o mediante irradiación con electrones ricos en energía (radiación con electrones, de 150 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, en las que el vapor de mercurio puede estar modificado mediante dopado con otros elementos como galio o hierro. Son igualmente posibles lámparas láser, de pulsos (conocidas con la designación emisores relámpago de UV), lámparas halógenas o emisores excímeros así como en LED que emiten en la zona UV. Los emisores pueden ser de diseño condicionado o estar equipados de filtro especial y/o reflectores, que evita la entrada de una parte del espectro UV. Por ejemplo se puede filtrar por motivos de higiene en el trabajo la radiación catalogada como UV-C y UV-B. Los emisores pueden estar instalados fijos en un lugar, de modo que el artículo que va a ser irradiado sea pasado mediante un dispositivo mecánico por delante de la fuente de radiación o los emisores pueden ser móviles y el artículo a irradiar no cambia en el endurecimiento su ubicación. La dosis de irradiación normalmente suficiente para la reticulación en el endurecimiento con radiación UV se encuentra en el intervalo de 80 a 5000 mJ/cm^2.

La irradiación se puede llevar a cabo dado el caso también con exclusión de oxígeno, por ejemplo, en atmósfera de gas inerte o atmósfera reducida en oxígeno. Como gases inertes son adecuados preferiblemente nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles o gases de combustión. Además se puede realizar la irradiación de modo que se cubre el recubrimiento con los medios transparentes a la radiación. Ejemplos para este fin son, por ejemplo, láminas de plástico, vidrio o líquidos como agua.

Según cada dosis de radiación y condiciones de endurecimiento se han de variar el tipo y concentración del iniciador dado el caso usado en la forma conocida por el especialista en la técnica.

Especialmente se prefieren usar para el endurecimiento emisores de alta presión de mercurio en equipos fijos. Se usan fotoiniciadores en concentraciones de 0,1 a 10% en peso, con especial preferencia de 0,2 a 3,0% en peso referido al cuerpo sólido del recubrimiento. Para el endurecimiento de estos recubrimientos se prefiere usar una dosis de 20 a 3000 mJ/cm^2, preferiblemente de 80 a 1500 mJ/cm^2, medidas en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 600 nm.

Con el uso de iniciadores activables térmicamente en e) mediante aumento de la temperatura. La energía térmica se puede incorporar a este respecto mediante radiación, conducción de calor y/o convección al recubrimiento, en donde normalmente se consideran para uso los emisores de infrarrojo usuales en la tecnología de recubrimientos, emisores de infrarrojo cercano y/o estufa.

Los espesores de capa aplicados (antes del endurecimiento) se encuentran de forma típica entre 0,5 y 5000 µm,

preferiblemente entre 5 y 1000 µm, con especial preferencia entre 15 y 200 µm. En el uso de disolventes se separa este tras la aplicación y antes del endurecimiento mediante los procedimientos habituales.

Ejemplos

Todos los datos en porcentaje se refieren, en tanto no se indique otra cosa, a porcentaje en peso.

La determinación del contenido en NCO en % se realizó mediante retrovaloración con ácido clorhídrico 0,1 mol/l tras reacción con butilamina, fundamentos en norma DIN EN ISO 11909.

Las medidas de viscosidad se llevaron a cabo con un viscosímetro de rotación placa-placa, Roto Visko 1 de la compañía Haake, DE, con una velocidad de cizalla de 47,94/s, según la norma ISO/DIS 3219:1990.

La temperatura ambiente de 23º C que rige en el momento de ejecución el ensayo se designa como TA.

Ejemplo 1:

Aglutinante que contiene alofanato de acuerdo con la invención (NCO/OH=1,33:1, 25% en moles de acrilato de 2-hidroxietilo, 25% en moles de acrilato de 2-hidroxipropilo, 16,7% en moles de triacrilato de pentaeritritol, 33,3% en moles de acrilato de 2-hidroxietilo modificado con caprolactona)

Se dispusieron en un matraz redondo de cuatro bocas de 1000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, conducción para aire (1 l/h), termómetro interno y embudo de goteo 157,58 g de hexametilendiisocianato (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y 50 mg de fenotiazina y se calentó hasta 70° C. Se añadieron 3,00 g de octoato de cinc (Borchi Kat 22 de la compañía Bochers GmbH, Langenfeld, DE) y previamente 161,15 g de Tone M100® (Dow, Schwalbach, DE), luego 40,80 g de acrilato de hidroxietilo, además se añadieron gota a gota 91,25 g de triacrilato de pentaeritritol (2885(PETIA), AgiSyn®, Taipei, TW) y finalmente 45,67 g de acrilato de hidroxipropilo, de modo que la temperatura no subiera de 80º C. Tras adición de 6,90 g de N,N-dimetilbencilamina se agitó a 80º C hasta que el contenido en NCO estuvo por debajo de 0,2% (aproximadamente 18 horas). A continuación se agregaron 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol como estabilizador. Se obtuvo una resina amarillenta con un contenido en NCO residual del 0% y una viscosidad de 16.500 mPas (23° C).

Ejemplo 2:

Aglutinante que contiene alofanato de acuerdo con la invención (NCO/OH=1,33:1, 33% en moles de acrilato de 2-hidroxietilo, 33% en moles de acrilato de 2-hidroxipropilo, 17% en moles de triacrilato de pentaeritritol, 17% en moles de acrilato de 2-hidroxietilo modificado con caprolactona)

Se dispusieron en un matraz redondo de cuatro bocas de 3000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, conducción para aire (3 l/h), termómetro interno y embudo de goteo 708,96 g de hexametilendiisocianato (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y 0,2 g de fenotiazina y se calentó hasta 70° C. Se añadieron 12,01 g de octoato de cinc (Borchi Kat 22 de la compañía Bochers GmbH, Langenfeld, DE) y previamente 362,92 g de Tone M100® (Dow, Schwalbach, DE), luego 244,97 g de acrilato de hidroxietilo, además se añadieron gota a gota 411,01 g de triacrilato de pentaeritritol (2885(PETIA), AgiSyn®, Taipei, TW) y finalmente 274,51 g de acrilato de hidroxipropilo, de modo que la temperatura no subiera de 80º C. Tras adición de 14,1 g de N,N-dimetilbencilamina se agitó a 80º C hasta que el contenido en NCO estuvo por debajo de 0,2% (aproximadamente 19 horas). A continuación se agregaron 2,0 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol como estabilizador. Se obtuvo una resina casi incolora con un contenido en NCO residual del 0% y una viscosidad de 25.000 mPas (23° C).

Ejemplo comparativo 1:

Aglutinante que contiene alofanato no de acuerdo con la invención, sólo acrilatos de hidroxialquilo (NCO/OH=1,33:1, 20% en moles de acrilato de 2-hidroxietilo, 80% en moles de acrilato de 2-hidroxipropilo)

Se dispusieron en un recipiente de sulfonación de 2000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, conducción para aire (2 l/h), termómetro interno y embudo de goteo 470,4 g de hexametilendiisocianato (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y 100 mg de fenotiazina y se calentó hasta 70° C. Se añadieron 50 mg de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y previamente 437,14 g de acrilato de hidroxipropilo y luego 97,52 g de acrilato de hidroxietilo, de modo que la temperatura no subiera de 80º C. Se agitó hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico 5,83%. Luego se añadieron 3,98 g de N,N-dimetilbencilamina y se agitó aproximadamente 5 minutos hasta que se homogenizó la mezcla. A continuación se agregaron 3,02 g de octoato de cinc (Borchi Kat 22 de la compañía Borchers GmbH, Langenfeld, DE) y se agitó a 80º C, hasta que el contenido en NCO se redujo por debajo del 0,2% (aprox. 20 segundos). Se obtuvo una resina incolora con un contenido en NCO residual del 0,11% y una viscosidad de 34.200 mPas (23° C).

Ejemplo comparativo 2:

Aglutinante que contiene alofanato no de acuerdo con la invención, sólo acrilato de hidroxialquilo con acrilato de hidroxipropilo modificado con caprolactona, sin monohidroxioligoacrilato (NCO/OH=1,33:1, 33% en moles de acrilato de 2-hidroxipropilo, 67% en moles de acrilato de 2-hidroxietilo modificado con caprolactona).

Se dispusieron en un matraz redondo de cuatro bocas de 3000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, conducción para aire (3 l/h), termómetro interno y embudo de goteo 582,29 g de hexametilendiisocianato (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y 0,2 g de fenotiazina y se calentó hasta 70° C. Se añadieron 6,0 g de octoato de cinc (Borchi Kat 22 de la compañía Bochers GmbH, Langenfeld, DE) y por goteo en primer lugar 1192,30 g de Tone M100® (Dow, Schwalbach, DE), y luego 225,29 g de acrilato de hidroxipropilo, de modo que la temperatura no subiera de 80º C. Tras adición de 4,91 g de N,N-dimetilbencilamina se agitó a 80º C hasta que el contenido en NCO estuvo por debajo de 0,2% (aproximadamente 24 horas). A continuación se agregaron 2,0 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol como estabilizador. Se obtuvo una resina casi incolora con un contenido en NCO residual del 0% y una viscosidad de 7.220 mPas (23° C).

Ejemplo comparativo 3:

Aglutinante que contiene alofanato no de acuerdo con la invención, sólo acrilatos de hidroxialquilo con monohidroxioligoacrilato, sin acrilato de hidroxietilo modificado con caprolactona (NCO/OH=1,33:1, 33% en moles de acrilato de 2-hidroxietilo, 50% en moles de acrilato de 2-hidroxipropilo, 17% en moles de PETIA).

Se dispusieron en un matraz redondo de cuatro bocas de 1000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, conducción para aire (1 l/h), termómetro interno y embudo de goteo 198,26 g de hexametilendiisocianato (Desmodur® H, Bayer MaterialScience, Leverkusen) y 50 mg de fenotiazina y se calentó hasta 70° C. Se añadieron 30 mg de dilaurato de dibutilestaño y por goteo en primer lugar 68,44 g de acrilato de hidroxietilo, y finalmente 114,93 g de acrilato de hidroxipropilo, de modo que la temperatura no subiera de 80º C. Tras adición de 3,05 g de N,N-dimetilbencilamina y 3,06 g de octoato de cinc (Borchi Kat 22 de la Compañía Borchers GmbH, Langenfeld, DE) se agitó a 80º C hasta que el contenido en NCO estuvo por debajo de 0,2% (aproximadamente 18 horas). A continuación se agregaron 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol como estabilizador. Se obtuvo una resina amarillenta con un contenido en NCO residual del 0% y una viscosidad de 45.200 mPas (23° C).

Ejemplo 5:

Formulación de pintura y ensayo de aplicación industrial de la pintura.

Se mezcló respectivamente una parte de los productos de todos los ejemplos y ejemplos comparativos con 3,0% del fotoiniciador Darocur® 1173 (fotoiniciador, producto comercial de Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE) y 0,3% de Byk® 306 (Byk Chemie GmbH, Wesel).

Se determinó la reactividad (1) aplicando 250 g/m² de pintura sobre cartones de colores. Estos cartones se irradiaron con distintas dosis de radiación UV (emisor de media presión de mercurio, SUPERFICI/ELMAG, It, Tipo: TU-RE 3000 PLUS, 700 mJ/cm^2), y se comprobó hasta qué dosis los colores del cartón no desaparecían mediante enjuague de 100 veces con acetato de butilo (peso del sustrato 1 kg) (desgaste de la pintura). A este respecto una dosis baja representó una alta reactividad de la pintura.

Para el ensayo de la resistencia al rayado (2) y dureza al péndulo (3) se aplicó la pintura mediante una rasqueta de hueso con una ranura de 120 µm como película fina sobre una placa de MDF. Después de irradiación UV (emisor de media presión de mercurio, SUPERFICI/ELMAG, It, Tipo: TU-RE 3000 PLUS, 700 mJ/cm^2) se obtuvieron recubrimientos duros, transparentes. Se determinó sobre estos la dureza al péndulo mediante un equipo de péndulo (tipo 5854, Byk Gardner). A continuación se determinó también la resistencia al rayado de la película, determinando el brillo a 60° mediante un equipo de medida del brillo (MicroTriGloss, Typ4520, Byk Gardner). A continuación se frotó con un martillo de 800 g de peso (superficie de contacto 25 x 25mm) al que se fijó un Scotch Brite® gris (Tipo S Calidad SFN) cinco veces sobre la pintura, tomándose previamente una medida del brillo. El valor de la resistencia al rayado da qué porcentaje del brillo original está aun presente tras el rayado. A este respecto se puede considerar como muy bueno un valor por encima de 70% para un aglutinante puro.

Los resultados del ensayo de aplicación industrial se resumen en la siguiente tabla:

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3
Acrilato de hidroxialquilo	Componente B) en % en moles (sobre grupos OH)	50%	66%	100%	33%	83%
Acrilato de hidroxialquilo modificado con caprolactona		33%	17%	0%	67%	0%
Monohidroxioligoacrilato		17%	17%	0%	0%	17%
Viscosidad (aglutinante)	[mPas] a 23° C	16.500	25.000	34.200	7.220	45.200
Resistencia hasta la dosis de (1)*	[mJ/cm²]	150	125	255	440	125
Resistencia al rayado (2)	Brillo residual en %	91%	83%	37%	27%	80%
		Ej. 1	Ej. 2	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3
Dureza al péndulo (3)	[s]	160	155	165	50	171

* cuanto menor es la dosis, tanto mayor es la reactividad

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de alofanatos que endurecen con radiación con contenidos en monómero residual de menos del 0,5% en peso y un contenido en NCO de menos del 1% en peso, en el que partiendo de

A) compuestos que contienen grupos isocianato,

B) una mezcla compuesta por

I) (met)acrilatos de hidroxialquilo,

II) (met)acrilatos de hidroxialquilo modificados con caprolactona y

III) compuestos de bajo peso molecular conMn < 1000 g/mol, que contienen además de un grupo OH al menos dos grupos (met)acrilato,

C) dado el caso compuestos que endurecen con radiación distintos de B) con grupos reactivos frente a NCO,

D) dado el caso compuestos con grupos reactivos frente a NCO, sin grupos que endurecen con radiación,

E) dado el caso en presencia de un catalizador

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

F) un catalizador de alofanatización y

G) dado el caso una amina terciaria

en donde la relación de grupos NCO de los compuestos de A) a los grupos OH de los compuestos de B), dado el caso C) y dado el caso D) es de 1,45 : 1,0 a 1,1 : 1,0.

2. Procedimiento para la preparación de alofanatos que endurecen con radiación según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se usa en el componente B) una mezcla que se compone de 30 a 60% en moles de parte I), de 15 a 35% en moles de parte II) y de 15 a 35% en moles de parte III), con la condición de que respectivamente la suma de las tres partes de 100% en moles y el término mol en mezclas industriales se refiera a los grupos OH.

3. Procedimiento para la preparación de alofanatos que endurecen con radiación según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** en el componente B) la parte I) se compone de 20 a 80% en moles de acrilato de 2-hidroxietilo y de 80 a 20% en moles de acrilato de 2-hidroxipropilo, con la condición de que respectivamente la suma de las dos partes de 100% en moles.

4. Procedimiento para la preparación de alofanatos que endurecen con radiación según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el componente B) parte II) se compone de acrilato de 2-hidroxietilo modificado con ε-caprolactona.

5. Procedimiento para la preparación de alofanatos que endurecen con radiación según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el componente B) parte III) se compone de acrilato de pentaeritritol.

6. Procedimiento para la preparación de alofanatos que endurecen con radiación según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** en el componente A) se usan hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI) y/o 4,4‘-diisocianatodiciclohexilmetano.

7. Procedimiento para la preparación de alofanatos que endurecen con radiación según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la relación de grupos NCO de los compuestos de A) a los grupos OH de los compuestos de B), dado el caso C) y dado el caso D) es de 1,35 : 1,0 a 1,3 : 1,0.

8. Procedimiento para la preparación de alofanatos que endurecen con radiación según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la alofanatización se lleva a cabo hasta que el producto final presente un contenido en NCO inferior al 0,2% en peso.

9. Alofanatos que endurecen con radiación que se obtienen según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Uso de alofanatos que endurecen con radiación según la reivindicación 9 en la preparación de recubrimientos y pinturas así como adhesivos, tintas de impresión, resinas de moldeo, pastas dentales, colas, sustancias protectoras fotosensibles, sistemas de estereolitografía, resinas para materiales compuestos y pastas para juntas.

11. Agentes de recubrimiento que contienen

a) uno o varios de los alofanatos que endurecen con radiación según la reivindicación 9,

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

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

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

e) iniciadores,

f) dado el caso disolventes y

g) dado el caso coadyuvantes y aditivos.

12. Sustratos recubiertos con recubrimientos que se obtienen con uso de alofanatos que endurecen con radiación según la reivindicación 9.