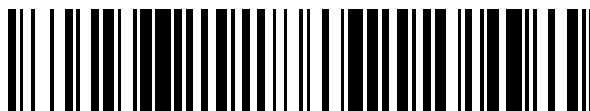


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 336**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2003 E 03793761 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013 EP 1537158**

54 Título: **Poliuretanos curados por radiación que tienen grupos amino protegidos**

30 Prioridad:

04.09.2002 DE 10241299

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.06.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:

**WAGNER, EVA;
KÖNIGER, RAINER;
BRUCHMANN, BERND y
RENZ, HANS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 409 336 T3

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

DESCRIPCIÓN

Poliuretanos curados por radiación que tienen grupos amino protegidos

La invención se refiere a compuestos curados por radiación que tienen grupos amino protegidos y opcionalmente y, opcionalmente, grupos isocianato o grupos isocianato protegidos y su uso en sistemas de curado dual y curado múltiple.

Como agente de protección para los grupos NCO son adecuados oximas, fenoles, imidazoles, pirazoles, pirazolinas, dicetopiperazinas, caprolactama, ésteres de ácido malónico o compuestos tales como los mencionados en las publicaciones de Z.W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3 (1975) 73 - 99 y Prog. Org. Coat 9 (1981), 3 - 28 así como en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie (Métodos de la química orgánica), vol. XIV/2, 61 y siguientes, Editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

Los sistemas de curado dual se distinguen por curarse mediante dos sistemas de curado independientes, por ejemplo mediante radiación, humedad, oxidación o tratamiento térmico. De modo particular son deseables aquellos sistemas que se curan previamente después de aplicar el producto de recubrimiento irradiando tan brevemente como es posible sobre una película flexible, completamente seca. Esta película debe poder seguir curándose térmicamente o en el transcurso de algunos días seguir curándose mediante almacenamiento sencillo al aire hasta que se genera una película rígida que tiene las propiedades de uso deseadas definitivas. Por esto este tipo de curado de dos etapas es de un significado particular, porque proporciona a los procesadores de los sistemas de recubrimiento la posibilidad de recubrir un objeto con una película en una primera etapa de operación y seguir procesando esta película en otra etapa de operación, principalmente para conferir un perfil determinado al objeto ya recubierto después de la radiación y utilizando presión. Es decir, al deformarse las películas tienen que estar ya previamente curadas en la segunda etapa de proceso de tal modo que al deformarse no queden pegadas a los moldes herramientas, aunque por otra parte no deben ser tan duras que se desgarran al estirarse y deformarse.

Con el término "Dual Cure" o "Multi Cure" se designa según la invención un proceso de curado que se efectúa mediante dos o más de dos mecanismos, a saber curado por radiación, humedad, químicamente, por oxidación, o térmicamente.

WO 00/39183 describe compuestos que contienen grupos uretano y alofanato, polimerizables por radicales libre, que contienen enlaces dobles C=C activados.

Semejantes compuestos disponen solo de un mecanismo de curado por radiación.

DE-A1 196 09 617 y WO 97/23536 describen compuestos con grupos isocianato y grupos protegidos, reactivos respecto de isocianato como, por ejemplo, oxazolidinos, para composiciones poliuretánicas para revestimiento mono- o bicomponentes.

Semejantes compuestos son solo capaces de curar a la humedad, lo cual exige largos tiempos de curado y conduce a películas blandas (flexibles).

WO 01/83579 describe sistemas multicomponentes que contienen un producto de adición de, por ejemplo, un diisocianato que contiene oxazolidina y un copolímero de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo.

Sin embargo, los productos de adición descritos no son capaces de curar mediante radiación debido a la ausencia de enlaces dobles en el copolímero de (met)acrilato totalmente polimerizado y de esta manera requieren tiempos de curado en general de al menos 30 min. Un curado por radiación es posible solamente en tal caso cuando se adicionan mezclando componentes que pueden curarse por radiación, independientemente del producto de adición.

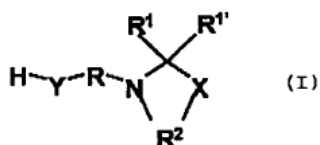
DE-A1 100 47 989 describe sustancias de recubrimiento multicomponentes para Dual Cure, las cuales contienen un producto de adición de, por ejemplo, un uretano que contiene grupos isocianato de un hexametildiisocianato y una oxazolidina y un copolímero de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo y que es capaz de curar por radiación. El copolímero empleado tiene ventajosamente pesos moleculares M_n de 1.000 a 20.000 y M_w de 2.000 a 100.000 daltons.

Lo desventajoso de estos sistemas es que por los altos pesos moleculares del copolímero empleado los productos de adición generados también tienen altos pesos moleculares y, de esta manera, altas viscosidades.

El objeto de la presente invención era proporcionar sistemas de dual cure o multi cure capaces de curar mediante radiación los cuales tienen una baja viscosidad y buenas propiedades de superficie.

El objetivo se logró mediante poliuretanos (A) que contienen como componentes estructurales

- a) al menos un di- o poliisocianato orgánico,
- b) al menos un compuesto con al menos un grupo reactivo respecto de isocianato y al menos un grupo acrilato o metacrilato,
- 5 c) al menos un compuesto con al menos un grupo reactivo respecto de isocianato y al menos un grupo amino protegido seleccionado del grupo constituido por amina de cadena abierta o cíclicas, N,O-acetales, N,O-cetales, cetiminas, aldaminas, carboxamidas, amidas de ácido sulfónico o amidinas y un peso molecular por debajo de 1000 g/mol, de la fórmula (I),



10 donde

R, R² significan, independientemente entre sí, un residuo orgánico, alifático, cicloalifático o aromático, bivalente, que comprende 2 a 20 átomos de carbono, opcionalmente sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos,

15 R¹, R¹ significan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo de C₁ - C₁₈, alquilo de C₂ - C₁₀, arilo de C₆ - C₁₂, cicloalquilo de C₅ - C₁₂, arilo de C₆ - C₁₂, cicloalquilo de C₅ - C₁₂, interrumpidos opcionalmente por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imina sustituidos o un heterociclo de cinco o seis miembros, que tiene átomos de oxígeno, nitrógeno y/o de azufre, en cuyo caso los residuos mencionados pueden estar sustituidos respectivamente por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos,

20 X significa oxígeno (-O-), un nitrógeno no sustituido o mono-sustituido (>NR⁴) o >N-NR⁴R⁵,

Y significa oxígeno (-O-), nitrógeno no sustituido (>NH) o azufre (-S-) y

R⁴, R⁵ significan, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo de C₁-C₄

d) opcionalmente al menos un compuesto con al menos un grupo reactivo respecto de isocianato y al menos un grupo activo dispersante

25 e) opcionalmente al menos un compuesto con al menos dos grupos reactivos respecto de isocianato así como

f) opcionalmente compuestos diferentes de a) a d) con al menos un grupo reactivo respecto de isocianato, en cuyo caso la fracción alofanato es de 5 a 65 mol% respecto de la molécula alofanato de más bajo peso molecular.

30 El peso molecular Mn promedio en número de estos compuestos (A), determinado mediante cromatografía mediante permeación en gel con tetrahidrofurano como eluyente y poliestireno como estándar, puede estar, por ejemplo, de entre 200 y 50000, preferible entre 250 y 30000, particularmente preferible entre 350 y 10000 y principalmente entre 350 y 5000.

El contenido de grupos acrilato y metacrilato puede ser, por ejemplo, de al menos 0,01 mol/100 g de compuesto, preferible de al menos 0,05, particularmente preferible de al menos 0,1 y principalmente de al menos 0,2 mol/100 g.

35 El contenido de grupos amino protegidos puede ser, por ejemplo, de al menos 0,01 mol/100 g de compuesto, preferible de al menos 0,05, particularmente preferible de al menos 0,1 y principalmente de al menos 0,2 mol/100 g.

Los poliuretanos (A) de la invención contienen esencialmente como componentes estructurales los componentes arriba listados a), b) y c) así como opcionalmente los componentes d), e) y/o f).

40 Los compuestos (C) (iniciador(es) fotoquímicamente y/o térmicamente activable(s)) y (D) (otros aditivos típicos para las lacas) también pueden adicionarse a los poliuretanos si se desea preparar formulaciones de lacas para la preparación de lacas Dual Cure.

Como componente a) se toman en consideración, por ejemplo, di- y poli-isocianatos alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos con una funcionalidad NCO de al menos 1,8, preferible 1,8 a 5 y particularmente preferible 2 a 4, así como sus isocianuratos, biuretas, uretanos, alofanatos y uretdionas.

5 Los diisocianatos son preferiblemente isocianatos con 4 a 20 átomos de C. Ejemplos de diisocianatos usuales son diisocianatos alifáticos como tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (1,6-diisocianatohexano), octametilendiisocianato, decametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, derivados del lisina-diisocianato, trimetilhexandiisocianato o tetrametilhexandiisocianato, diisocianatos cicloalifáticos como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforondiisocianato), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4-, o 2,6-
10 diisocianato-1-metilciclohexano así como diisocianatos aromáticos como 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato y sus mezclas de isómeros, m- o p-xililendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano y sus mezclas de isómeros, 1,3- o 1,4-fenilendiisocianato, 1-cloro-2,4-fenilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, difenileno-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 3-metildifenilmetan-4,4'-diisocianato, tetrametilxililendiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno o difeniléter-4,4'-diisocianato.

15 También pueden estar presentes mezclas de los diisocianatos mencionados.

Como isocianatos usuales con al menos 2 grupos isocianato, en promedio, son adecuados, por ejemplo, triisocianatos como 2,4,6-triisocianatotolueno, trifenilmetantriisocianato o 2,4,4'-triisocianatodifeniléter o las mezclas de di-, tri- y poli-isocianatos superiores que se obtienen mediante fosgenización de los correspondientes condensados de anilina/formaldehído y polifenilpoliisocianatos que tienen puentes de metileno.

20 Como poliisocianatos se toman en consideración poliisocianatos que tienen grupos isocianurato, uretdiona-diisocianatos, poliisocianatos que tienen grupos biureta, poliisocianatos que tienen grupos uretano o alofanato, poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona o grupos iminoxadiazindiona, poliisocianatos modificados de uretonimina de diisocianatos de alquileo de C₁-C₂₀ rectilíneo o ramificado, diisocianatos cicloalifáticos en total con 6 a 20 átomos de C o diisocianatos aromáticos en total con 8 a 20 átomos de C o sus mezclas.

25 Los di- y poliisocianatos que pueden emplearse tienen preferiblemente un contenido de grupos isocianato (calculado como NCO, peso molecular = 42) de 10 a 60 % en peso respecto del (la mezcla) de di- y poliisocianato, preferible 15 a 60 % en peso y particularmente preferible 20 a 55 % en peso.

Se prefieren di- y poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo los diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos previamente mencionados, o sus mezclas.

30 Particularmente se prefieren hexametilendiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, isoforondiisocianato y di(isocianatociclohexil)metano, muy particularmente se prefieren isoforondiisocianato y hexametilendiisocianato, principalmente se prefiere hexametilendiisocianato.

Además, se prefieren

35 1) poliisocianatos que tienen grupos isocianurato de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Particularmente se prefieren en este caso los correspondientes isocianatos-isocianauratos alifáticos y/o cicloalifáticos y principalmente los que son a base de hexametilendiisocianato e isoforondiisocianato. Los isocianuratos presentes en tal caso son principalmente tris-isocianatoalquil- o tris-isocianatocicloalquil-isocianuratos, los cuales representan trímeros cíclicos de los diisocianatos, o mezclas con sus homólogos superiores, que tienen más de un anillo de isocianurato. Los isocianato-isocianuratos tienen en general un contenido de NCO de 10 a 30 %
40 en peso, principalmente 15 a 25 % en peso y una funcionalidad promedio de NCO de 2,6 a 4,5.

2) Uretidiona-diisocianatos con grupos isocianato enlazados de modo aromático, alifático y/o cicloalifático, preferentemente enlazados de modo alifático y/o cicloalifático y principalmente los derivados de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. Los uretdiona-diisocianatos son productos cíclicos de dimerización de diisocianatos. Los uretdiona-diisocianatos pueden emplearse en las preparaciones de la invención como
45 componente único o en mezcla con otros poliisocianatos, principalmente los mencionados en el 1).

3) Poliisocianatos que tienen grupos biureta con grupos isocianato enlazados de modo aromático, cicloalifático o alifático, preferiblemente cicloalifático o alifático, principalmente tris(6-isocianatohexil)biureta o sus mezclas con sus homólogos superiores. Estos poliisocianatos que tienen grupos biureta tienen en general un contenido de NCO de 18 a 22 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,8 a 4,5.

50 4) Poliisocianatos que tienen grupos uretano y/o alofanato con grupos isocianato enlazados de modo aromático, alifático o cicloalifático, preferiblemente alifático o cicloalifático, tal como pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de cantidades excesivas de hexametilendiisocianato o de isoforondiisocianato con alcoholes mono- o

5 polihídricos tales como, por ejemplo, metanol, etanol, *iso*-propanol, n-propanol, n-butanol, *iso*-butanol, *sec*-butanol, *ter*-butanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (alcohol laurílico), 2-etilhexanol, n-pentanol, alcohol estearílico, alcohol cetílico, alcohol laurílico, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monometílico de 1,3-propandiol, ciclopentanol, ciclohexanol, ciclooctanol, ciclododecanol, trimetilolpropano, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,3-propandiol, 2-etil-1,3-propandiol, 2-metil-1,3-propandiol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, glicerina, 1,2-dihidroxiopropano, 2,2-dimetil-1,2-etandiol, 1,2-butandiol, 1,4-butandiol, 3-metilpentan-1,5-diol, 2-etilhexan-1,3-diol, 2,4-dietiloctan-1,3-diol, hidroxipivalato de neopentilglicol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexandimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandiol o sus mezclas. Estos poliisocianatos que tienen grupos uretano y/o alofanato tienen en general un contenido de NCO de 12 a 20 % en peso y una funcionalidad de NCO media de 2,5 a 4,5.

10 5) poliisocianatos que contienen grupos de oxadiazintriona, derivados preferentemente de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona pueden producirse de diisocianato y dióxido de carbono.

15 6) poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona, preferentemente derivados de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona pueden producirse a partir de isocianatos con catalizadores especiales.

7) Poliisocianatos modificados con uretonimina.

Los poliisocianatos 1) a 7) pueden emplearse en mezcla, opcionalmente incluso en mezcla con diisocianatos.

20 Como componente b) se consideran compuestos que tienen al menos un grupo reactivo respecto de isocianato y al menos un grupo acrilato o metacrilato.

Grupos reactivos respecto de isocianato pueden ser, por ejemplo, -OH, -SH, -NH₂ y -NHR⁴, en cuyo caso R⁴ puede significar hidrógeno o alquilo de C₁-C₄.

25 Alquilo de C₁-C₄ en el contexto de este documento significa metilo, etilo, *iso*-propilo, n-propilo, n-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo o *ter*-butilo.

Componentes b) son, por ejemplo, monoésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico (denominados en este documento brevemente "ácido (met)acrílico") con di- o polioles, que tienen preferentemente 2 a 20 átomos de C y al menos dos grupos hidroxilo, como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,2-dimetil-1,2-etandiol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, neopentilglicol, hidroxipivalatos de neopentilglicol, 2-etil-1,3-propandiol, 2-metil-1,3-propandiol, 1,6-hexandiol, 2-metil-1,5-pentandiol, 2-etil-1,4-butandiol, 2-etil-1,3-hexandiol, 2,4-dietil-octan-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)-ciclohexano, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandiol, glicerina, trimetiloetano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manita, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomaltol, poli-THF con un peso molecular entre 162 y 378, poli-1,3-propandiol o polipropilenglicol con un peso molecular entre 134 y 400 o polietilenglicol con un peso molecular entre 238 y 458. Además, también pueden usarse ésteres o amidas del ácido (met)acrílico con aminoalcoholes, por ejemplo 2-aminoetanol, 2-(metilamino)etanol, 3-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol o 2-(2-aminoetoxi)etanol, 2-mercaptoetanol o poliaminoalcanos, como etilendiamina o dietilentriammina.

40 Además también son adecuados poliéter- o poliesteroles o poliacrilatpolioles insaturados con una funcionalidad de OH promedio de 2 a 10.

Preferiblemente se usan (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 2- o 3-hidroxi-propilo, mono(met)acrilato de 1,4-butandiol, mono(met)acrilato de neopentilglicol, mono- y di(met)acrilato de glicerina, mono- y di(met)acrilato de trimetilolpropano, mono-, -di- y -tri(met)acrilato de pentaeritritol así como (met)acrilato de 2-amino-etilo, (met)acrilato de 2-amino-propilo, (met)acrilato de 3-amino-propilo, (met)acrilato de 4-amino-butilo, (met)acrilato de 6-amino-hexilo, (met)acrilato de 2-tio-etilo. Particularmente se prefieren acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2- o 3-hidroxi-propilo, monoacrilato de 1,4-butandiol y metacrilato de 3-(acrililo-oxi)-2-hidroxi-propilo.

Como componente c) se toman en cuenta compuestos que tienen al menos un grupo reactivo respecto de isocianato y al menos un grupo amino protegido, que tienen un peso molecular por debajo de 1000 g/mol, preferiblemente por debajo de 750 g/mol, particularmente preferible por debajo de 500 g/mol y principalmente por debajo de 250 g/mol.

50 Grupos amino protegidos son aquellos de los que pueden liberarse grupos amino no sustituidos o monosustituidos y comprenden aminales, N,O-acetales, N,O-cetales, cetiminas, aldiminas, carboxamidas, amidas de ácido sulfónico o amidinas, rectilíneos o cíclicos, preferiblemente cetiminas, aldiminas, aminales, N,O-acetales, N,O-cetales o

amidinas, particularmente preferible aminaes, cetiminas, aldiminas, N,O-acetales o N,O-cetales, y muy particularmente preferible N,O-acetales.

5 El término "protegido" significa en este documento que la estructura concernida, por ejemplo un grupo amino, es esencialmente estable en las condiciones de reacción de la preparación de los poliuretanos de la invención y de la composición capaz de curarse con irradiación y se descompone solamente en las condiciones del curado y de esta manera la estructura concernida se libera de modo significativo. "Esencialmente estable" significa en tal caso que en las condiciones de reacción se descompone menos de 10 % molar por hora, preferiblemente menos de 5 % molar/h, particularmente preferible menos de 2 % molar/h y muy particularmente preferible menos de 1 % molar/h.

10 Compuestos que tienen grupos amino protegidos preferidos son oxazolidinas, aldiminas y cetiminas, tal como se conocen, por ejemplo, de EP-A1 659 791, página 6, renglón 26 a página 7, renglón 13 y de los ejemplos así como de US 5,922,804, columna 1, renglón 42 a columna 3, renglón 45, particularmente preferible oxazolidinas.

Los compuestos c) pueden contener uno o vario grupos amino protegidos, por ejemplo 1 a 3, preferiblemente 1 a 2 y particularmente preferible 1.

15 Los compuestos c) pueden contener uno o varios grupos reactivos de isocianato, por ejemplo 1 a 3, preferible 1 a 2 y particularmente preferible 1.

20 Compuestos c) pueden ser, por ejemplo, aquellos compuestos que contienen al menos un átomo de nitrógeno en el anillo, los cuales se encuentran listados en la DE-A1 196 09 617 en la página 2, renglones 31 - 59 y particularmente en la página 3, renglones 33 - 55, u oxazolidinas como se describen en la DE-OS 22 45 636 en la página 2, renglón 5 a página 3, párrafo 3 y en los ejemplos 1, 2, 5, 6 y 9. Con esto, en el contexto de la presente divulgación, se hace referencia expresa a ambos documentos.

La preparación de β -hidroxialquil-oxazolidinas se describe en DE-OS 22 45 636 en la página 3, párrafo 3 a la página 4, párrafo 1.

Componentes c) son compuestos de la fórmula (I),



25 donde

R, R² significan, independientemente entre sí, un residuo orgánico, bivalente, que comprende 2 a 20 átomos de carbono alifático, cicloalifático o aromático, sustituido opcionalmente por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos,

30 R¹, R^{1'} significan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo de C₁ - C₁₀, alquilo de C₂ - C₁₀, arilo de C₆ - C₁₂, cicloalquilo de C₅ - C₁₂, opcionalmente interrumpidos por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos o un heterociclo de cinco o seis miembros, que tiene átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, en cuyo caso los residuos mencionados pueden estar sustituidos respectivamente por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos,

X significa oxígeno (-O-), nitrógeno no sustituido o monosustituido (>NR¹) o >N-NR⁴R⁵,

35 Y significa oxígeno (-O-), nitrógeno no sustituido (>NH) o azufre (-S-) y

R⁴, R⁵ significan, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo de C₁-C₄.

40 Ejemplos de R y R² son 1,2-metileno, 1,2-propileno, 2-metilo,-1,2-propileno, 1-fenil-1,2-etileno, 2'-aminoetil-1,2-etileno, 1-iso-propil-1,2-etileno, 1-ter-butil-1,2-etileno, 1-bencil-1,2-etileno, 1-fenil-2-metil-1,2-etileno. 1-fenil-2-metoximetil-1,2-etileno, but-1-en-3,4-ileno, 1,3-propileno, 2-metil-1,3-propileno, 2-etil-1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,6-hexileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 2,2-dimetil-1,4-butileno, 1,1-, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexileno, 1,2- o 1,3-ciclopentileno, 1,2-, 1,3- o 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno o 3-oxa-1,5-pentileno.

Se prefieren R y R², independientemente entre sí, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 2-metil-1,2-propileno o 1,3-propileno, particularmente preferible 1,2-etileno o 1,2-propileno y muy particularmente preferible 1,2-etileno.

R¹ y R^{1'} pueden ser, independientemente entre sí, por ejemplo, hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, ter.-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-butoxietilo, clorometilo, 2-cloroetilo, triclorometilo, trifluorometilo, vinilo, 1-propenilo, bencilo, fenilo, toliolo, clorofenilo, diclorofenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,6-diclorofenilo, ciclopentilo, ciclohexil o furilo.

Preferiblemente, R¹ y R^{1'} son, independientemente entre sí, hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, ter.-butilo, fenilo, ciclopentilo, ciclohexilo o furilo, particularmente preferible R¹ es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, o isopropilo, y R^{1'} significa hidrógeno, metilo o etilo, muy particularmente preferible R¹ es hidrógeno, metilo e *iso*-propilo y principalmente *iso*-propilo y R^{1'} es hidrógeno o R¹ y R^{1'} significan metilo.

X es preferiblemente oxígeno (-O-) o nitrógeno no sustituido o monosustituido (>NR⁴) y particularmente preferible oxígeno.

Y es preferiblemente oxígeno (-O-) o nitrógeno no sustituido (>NH) y particularmente preferible oxígeno.

Componentes c) particularmente preferidos son N-(2'-hidroxietil)-oxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-etiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-*iso*-propiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-propiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-feniloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2,2-dimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2,2-dietiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-4-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2,4-dimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-etil-4-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-*iso*-propil-4-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-propil-4-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-fenil-4-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2,2,4-trimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-5-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2,5-dimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-etil-5-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-*iso*-propil-5-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-propil-5-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-fenil-5-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2,2,5-trimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-4,4-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2,4,4-trimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2,4,4-trimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-etil-4,4-dimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-*iso*-propil-4,4-dimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-propil-4,4-dimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-fenil-4,4-dimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2,2,4,4-tetrametiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-oxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-etiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-*iso*-propiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-propiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-feniloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2,2-dimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-4-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2,4-dimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-etil-4-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-*iso*-propil-4-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-propil-4-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-fenil-4-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2,2,4-trimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-5-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2,5-dimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-etil-5-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-*iso*-propil-5-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-propil-5-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-fenil-5-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2,2,5-trimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-4,4-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2,4,4-trimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-etil-4,4-dimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-*iso*-propil-4,4-dimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-propil-4,4-dimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-fenil-4,4-dimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2,2,4,4-tetrametiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-oxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2-metiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2-etiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2-*iso*-propiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2-propiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2-feniloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2,2-dimetiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-4-metiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2,4-dimetiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2-etil-4-metiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2-*iso*-propil-4-metiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2-propil-4-metiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2-fenil-4-metiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2,2,4-trimetiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-5-metiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2,5-dimetiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2-etil-5-metiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2-*iso*-propil-5-metiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2-propil-5-metiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2-fenil-5-metiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2,2,5-trimetiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-4,4-metiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2,4,4-trimetiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2-etil-4,4-dimetiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2-*iso*-propil-4,4-dimetiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2-propil-4,4-dimetiloxazolidina, N-(3'-hidroxipropil)-2-fenil-4,4-dimetiloxazolidina o N-(3'-hidroxipropil)-2,2,4,4-tetrametiloxazolidina.

Muy particularmente se prefieren N-(2'-hidroxietil)-oxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-etiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-*iso*-propiloxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2,2-dimetiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-oxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-metiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-etiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2-*iso*-propiloxazolidina, N-(2'-hidroxipropil)-2,2-dimetiloxazolidina, principalmente se prefieren N-(2'-hidroxietil)-oxazolidina, N-(2'-hidroxietil)-2-*iso*-propiloxazolidina y N-(2'-hidroxietil)-2,2-dimetiloxazolidina.

Como componente d) se consideran compuestos con al menos un grupo reactivo respecto de isocianato y al menos un grupo activo dispersor.

Tales compuestos se representan, por ejemplo, mediante la fórmula general

RG-R³-DG

donde

RG significa al menos un grupo reactivo respecto de isocianato,

DG significa al menos un grupo activo dispersor y

- 5 R¹ significa un residuo alifático, cicloalifático o aromático que contiene 1 a 20 átomos de carbono.

Ejemplos de grupos RG reactivos respecto de isocianato son -OH, -SH, -NH₂ o -NHR⁴, donde R⁴ tiene el significado arriba descrito, aunque puede ser diferente del residuo allí usado.

- 10 Ejemplos de DG son -COOH, -SO₃H o -PO₃H así como sus formas aniónicas, a las cuales puede asociarse un contraión cualquiera, por ejemplo Li⁻, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, amonio, metilamonio, dimetilamonio, trimetilamonio, etilamonio, dietilamonio, trietilamonio, tributilamonio, di-*iso*-propiletil-amonio, bencildimetilamonio, monoetanolamonio, dietanolamonio, trietanolamonio, hidroxietil-dimetilamonio, hidroxietil-dietilamonio, monopropanolamonio, dipropanolamonio, tripropanolamonio, piperidinio, piperazinio, N,N'-dimetilpiperazinio, morfolinio o piridinio.

- 15 R³ puede ser, por ejemplo, metileno, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,4-butileno, 1,3-butileno, 1,6-hexileno, 1,8-octileno, 1,12-dodecileno, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 1,2-naftileno, 1,3-naftileno, 1,4-naftileno, 1,6-naftileno, 1,2-ciclopentileno, 1,3-ciclopentileno, 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno o 1,4-ciclohexileno.

- 20 Preferiblemente el componente d) puede ser, por ejemplo, ácido mercaptoacético, ácido mercaptopropiónico, ácido tioláctico, ácido mercaptosuccínico, glicina, ácido iminodiacético, sarcosina, alanina, β-alanina, leucina, isoleucina, ácido aminobutírico, ácido hidroxiaacético, ácido hidroxipiválico, ácido láctico, ácido hidroxisuccínico, ácido hidroxidecanoico, ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido etilendiamintriácético, ácido hidroxidodecanoico, ácido hidroxihexadecanoico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido aminonaftalincarboxílico, ácido hidroxetansulfónico, ácido hidroxipropansulfónico, ácido mercaptoetansulfónico, ácido mercaptopropansulfónico, ácido aminometansulfónico, taurina, ácido aminopropansulfónico así como sus sales de metal alcalino-alcalinotérreo o de amonio y particularmente preferible los mencionados ácidos monohidroxicarboxílicos y -sulfónicos así como
- 25 ácidos monoaminocarboxílicos - y - sulfónicos.

Para la preparación de la dispersión se neutralizan parcial o totalmente los ácidos previamente mencionados, en caso de que no se trate ya de sales, preferiblemente con sales de metales alcalinos o aminas, preferiblemente aminas terciarias.

- 30 Como componente e) se toman en consideración compuestos que tienen al menos dos grupos reactivos respecto de isocianato, por ejemplo -OH, -SH, -NH₂ o -NHR⁵, donde R⁵ tiene el mismo significado que se describió arriba.

Compuestos que pueden usarse como componentes e) tienen 2-10 grupos reactivos respecto de isocianato, particularmente preferible 2 - 6, muy particularmente preferible 2 - 4 y principalmente 2 - 3 grupos reactivos respecto de isocianato, preferible grupos -OH o -NH, y particularmente preferible grupos -OH.

- 35 En tal caso se trata, por ejemplo, de polímeros con un contenido de grupos hidroxilo de 0,1 a 20, preferentemente 0,5 a 10 % en peso. El peso molecular promedio en número M_n de los polímeros es preferentemente de 1000 a 100 000, particularmente preferible de 2000 a 10 000. Los polímeros son preferentemente aquellos constituidos en más de 50 % en peso de (met)acrilato de alquilo de C₁-C₂₀, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, haluros de vinilo, hidrocarburos no aromáticos con 4 a 8 átomos de C y 1 o 2 enlaces dobles, nitrilos insaturados y sus mezclas y sus mezclas.
- 40 Particularmente se prefieren los polímeros constituidos en más de 60 % en peso de (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₁₀, estireno o sus mezclas.

Además, los polímeros pueden contener monómeros hidroxifuncionales en correspondencia con el contenido de grupos hidroxilo anterior y opcionalmente otros monómeros, por ejemplo ácidos etilénicamente insaturados, principalmente ácidos carboxílicos, anhídridos ácidos o amidas de ácido.

- 45 Otros polímeros son, por ejemplo, poliesteres, tal como pueden producirse mediante condensación de ácidos policarboxílicos, principalmente ácidos dicarboxílicos con polioles, principalmente dioles.

Además, como polímeros también son adecuados polieteroles que se producen mediante adición de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno a componentes H-activos. También son adecuados policondensados de butandiol.

Los polímeros también pueden ser naturalmente compuestos con grupos amino primarios o secundarios.

5 Como componentes e) particularmente se prefieren dioles o polioles, tales como dioles de hidrocarburos que tienen 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo etilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,1-dimetiletan-1,2-diol, 1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, bis-(4-hidroxiciclohexan)isopropilideno, tetrametilciclobutandiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandiol, ciclooctandiol, norbornandiol, pinandiol, decalindiol, etc., sus ésteres con ácidos dicarboxílicos de cadena corta, como ácido adípico, ácidos ciclohexandicarboxílicos, sus carbonatos, preparados mediante reacción
10 de los dioles con fosgeno o mediante transesterificación con dialquil- o diarilcarbonatos, o diaminas alifáticas tales como metilen-, e isopropilideno-bis-(ciclohexilamina), piperazina, 1,2-, 1,3- o 1,4-diaminociclohexano, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexan-bis-(metilamina), etc., ditioles o alcoholes polifuncionales, aminoalcoholes secundarios o primarios, como etanolamina, dietanolamina, monopropanolamina, dipropanolamina etc. o tioalcoholes, como tioetilenglicol.

15 También son concebibles dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,2- y 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 2-metil-1,5-pentandiol, 2-etil-1,4-butandiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-dimetilolciclohexan, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, dipentaeritritol, ditrimetilolpropano, eritritol y sorbitol, 2-aminoetanol, 3-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol o 2-(2-aminoetoxi)etanol, bisfenol A, o butantriol.

Además, también son adecuados poliéter- o poliesteroles o poliacrilatpolioles insaturados con una funcionalidad de OH promedio de 2 a 10, así como poliaminas, como por ejemplo polietilenimina o polímeros que contienen grupos
20 amino libres de, por ejemplo, poli-N-vinilformamida.

Particularmente son adecuados aquí los dioles cicloalifáticos como, por ejemplo, bis-(4-hidroxiciclohexan) isopropilideno, tetrametilciclobutandiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandiol, ciclooctandiol o norbornandiol.

Como componente f) se toman en consideración compuestos con al menos un grupo reactivo respecto de isocianato. Estos pueden ser, por ejemplo, monoalcoholes, mercaptanos o monoaminas que tienen 1 a 20 átomos
25 de carbono, por ejemplo metanol, etanol, *iso*-propanol, *n*-propanol, *n*-butanol, *iso*-butanol, *sec*-butanol, *ter*-butanol, éter monometílico de etilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol, éter monometílico de 1,3-propandiol, éter monoetilico de 1,2-propandiol, éter monometílico de 1,2-propandiol, *n*-hexanol, *n*-heptanol, *n*-octanol, *n*-decanol, *n*-dodecanol, 2-etilhexanol, ciclohexanol, ciclooctanol, ciclooctanol, ciclohexanol, éter monometílico de trietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, *n*-pentanol, alcohol estearílico, alcohol cetílico, alcohol laurílico, ciclopent-2-en-1-ol, ciclopent-3-en-1-ol,
30 ciclohex-2-en-1-ol, alcohol alílico, metilamina, etilamina, *iso*-propilamina, *n*-propilamina, *n*-butilamina, *iso*-butilamina, *sec*-butilamina, *ter*-butilamina, *n*-pentilamina, *n*-hexilamina, *n*-heptilamina, *n*-octilamina, *n*-decilamina, *n*-dodecilamina, 2-etilhexilamina, estearilamina, cetilamina, laurilamina, dimetilamina, dietilamina, di-*n*-propilamina, di-*iso*-propilamina, di-*n*-butilamina, dihexilamina, dioctilamina, etilmetilamina, *iso*-propil-metilamina, *n*-butilmetilamina, *ter*-butilmetilamina, *iso*-propil-etilamina, *n*-butiletilamina, *ter*-butiletilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, ciclooctilamina, ciclohexilamina, morfolina, piperidina, pirrolidina, N-metilpiperazina, monoetanolamina, dietanolamina, monopropanolamina, dipropanolamina, metantio, etantio, *iso*-propantio, *n*-propantio, *n*-butantio, *iso*-butantio, *sec*-butantio o *ter*-butantio.

Como fotoiniciadores (C) pueden usarse fotoiniciadores conocidos por el especialista, por ejemplo aquellos mencionados en "Advances in Polymer Science", volumen 14, Springer Berlín 1974 o en K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, volumen 3; Fotoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, Londres.

Se toman en consideración, por ejemplo, óxidos de fosfina, benzofenonas, α -hidroxi-alkil-aril-cetonas, tioantonas, antraquinonas, acetofenonas, benzoinas y éter de benzoina, cetales, imidazoles o ácidos fenilgloxílicos y mezclas de los mismos.
45

Óxidos de fosfina son, por ejemplo, óxidos de mono- o bisacilfosfina, como por ejemplo Irgacure® 819 (óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfina), tal como se describen, por ejemplo, en EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196 18 720, EP-A 495 751 o EP-A 615 980, por ejemplo óxido de 2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfina (Lucirin® TPO), etil-2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfinato o óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina.

50 Benzofenonas son, por ejemplo, benzofenona, 4-aminobenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-clorobenzofenona, cetona de Michler, o-metoxibenzofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2,4-dimetilbenzofenona, 4-isopropilbenzofenona, 2-clorobenzofenona, 2,2'-diclorobenzofenona, 4-metoxibenzofenona, 4-propoxibenzofenona o 4-butoxibenzofenona.

α -Hidroxi-alquil-aril-cetonas son, por ejemplo, 1-benzoilciclohexan-1-ol (1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona), 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona (2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona), 1-hidroxiacetofenona, 1-[4-(2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona) o polímeros que contienen incorporada por copolimerización 2-hidroxi-2-metil-1-(4-isopropen-2-il-fenil)-propan-1-ona (Esacure® KIP 150)

- 5 Xantonas y tioxantonas son, por ejemplo, 10-tioxantenona, tioxanten-9-ona, xanten-9-ona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2,4-di-iso-propiltioxantona, 2,4-diclorotioxantona o clorooxantenona.

Antraquinonas son, por ejemplo, β -metil-antraquinona, *ter*-butil-antraquinona, ésteres de ácido antraquinonacarboxílico, benz[de]antracén-7-ona, benz[a]antracén-7,12-diona, 2-metil-antraquinona, 2-etil-antraquinona, 2-*ter*-butil-antraquinona, 1-cloroantraquinona o 2-amil-antraquinona.

- 10 Acetofenonas son, por ejemplo, acetofenona, acetonaftoquinona, valerofenona, hexanofenona, α -fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, p-diacetilbenceno, 4'-metoxiacetofenona, α -tetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 3-acetilfenantreno, 3-acetilindol, 9-fluorenona, 1-indanona, 1,3,4-triacetilbenceno, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloroacetofenona, 1-hidroxiacetofenona, 2,2-dietoxiacetofenona, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-2-ona o 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butan-1-ona.

Benzoínas y éteres de benzoína son, por ejemplo, 4-morfolinodeoxibenzoína, benzoína, éter benzoín-iso-butílico, éter de benzoíntetrahidropirano, éter de benzoín-metilo, éter de benzoín-etilo, éter de benzoín-butilo, éter de benzoín-iso-propilo o éter de 7-H-benzoín-metilo, o

Cetales son, por ejemplo, acetofenondimetilcetal, 2,2-dietoxiacetofenona, o bencilcetales, como bencildimetilcetal.

- 20 Ácidos fenilglioxílicos se describen, por ejemplo, en DE-A 198 26 712, DE-A 199 13 353 o WO 98/33761.

Además, fotoiniciadores que pueden usarse son, por ejemplo, benzaldehído, metiletilcetona, 2-naftaldehído, trifenilfosfina, tri-*o*-tolilfosfina o 2,3-butandiona.

- 25 Mezclas típicas comprenden, por ejemplo, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-2-ona y 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, benzofenona y 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, 2,4,6-trimetilbenzofenona y 4-metilbenzofenona o 2,4,6-trimetilbenzofenona y 4-metilbenzofenona y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina.

- 30 Como otros aditivos (D) típicos para las lacas pueden usarse, por ejemplo, antioxidantes, estabilizantes, activadores (acelerantes), materiales de carga, pigmentos, colorantes, agentes antiestáticos, agentes ignífugos, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes tensioactivos, modificadores de viscosidad, plastificantes o formadores de quelatos.

Como acelerantes para el curado térmico posterior puede usarse, por ejemplo, octoato de estaño, octoato de cinc, laurato de dibutilestaño o diaza[2.2.2]bicyclooctano.

- 35 Además, pueden adicionarse uno o varios iniciadores activables fotoquímicamente y/o térmicamente, por ejemplo peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoilo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-*ter*-butilo, azo-bis-*iso*-butironitrilo, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, percarbonato de di-*is*opropilo, peroctoato de *ter*-butilo o benzopinacol, así como, por ejemplo, aquellos iniciadores activables térmicamente que tienen una vida media a 80°C de más de 100 horas, como peróxido de di-*t*-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de dicumilo, perbenzoato de *t*-butilo, pinacoles sililados, que se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre comercial ADDID 600 de la empresa Wacker o amina-N-óxidos que contiene hidroxilo, como 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido, etc.

Otros ejemplos de iniciadores adecuados están descritos en "Polymer Handbook", segunda edición, Wiley & sons, New York.

- 45 Como espesantes se toman en consideración, además de (co)polímeros (co)polimerizados por radicales libres, espesantes usuales orgánicos e inorgánicos como hidroximetilcelulosa o bentonita.

Como formadores de quelatos pueden usarse, por ejemplo, ácido etilendiaminacético y sus sales así como β -dicetonas.

Materiales adecuados comprenden silicatos, por ejemplo silicatos que pueden obtenerse mediante hidrólisis de tetracloruro de silicio como Aerosil® de Degussa, sílice, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio, carbonatos de calcio, etc.

5 Estabilizadores adecuados comprenden absorbentes de UV típicos como oxanilidas, triazinas y benzotriazol (este último disponibles como las marcas Tinuvin® de Ciba-Spezialitätenchemie) y benzofenonas. Estos pueden emplearse solos o junto con captoreadores adecuados de radicales, por ejemplo aminas estéricamente impedidas como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-diter.-butilpiperidin o sus derivados, por ejemplo bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)sebacinato. Se emplean estabilizadores usualmente en cantidades de 0,1 a 5,0 % en peso, respecto de los componentes sólidos contenidos en la preparación.

10 Los poliuretanos de la invención (A) se obtienen mediante reacción entre sí de los componentes a), b) y c).

En tal caso, la composición molar a):b):c) por 3 moles de grupos isocianato reactivos en a) por lo regular es como sigue:

b) 0,1 - 2,9, preferible 0,5 - 2,8, particularmente preferible 1,0 - 2,5 y principalmente 1,5 - 2,5 mol de grupos reactivos respecto de isocianato así como

15 c) 2,9 - 0,1, preferible 0,2 - 2,5, particularmente preferible 0,5 - 2,0 y principalmente 0,5 - 1,5 moles de grupos reactivos respecto de isocianato.

El poliuretano (A), después de la reacción de los componentes a), b) y c), aún puede contener grupos isocianato libres u opcionalmente bloqueados, aunque preferiblemente reaccionan más de 30 % de los grupos isocianato presentes en a) antes de la reacción, particularmente preferible más de 50 %, muy particularmente preferiblemente más de 60 % y principalmente más de 65%.

20

Al usar los poliuretanos en sistemas acuosos reaccionan preferiblemente esencialmente todos los grupos isocianato presentes.

En una modalidad preferida, los poliuretanos de la invención pueden contener como otros componentes estructurales d), e) y/o f), en las siguientes cantidades (por mol de grupo isocianato reactivo en el poliuretano (A))

25 d) 1 - 30 % molar, preferible 2 - 20 % molar, particularmente preferible 3 - 15 % y principalmente 5 - 10 % molar de grupos reactivos respecto de isocianato,

e) 0 - 50 % molar, preferible 5 - 40 % molar, particularmente preferible 10 - 30 % molar y principalmente 15 - 25 % molar de grupos reactivos respecto de isocianato y/o

30 f) 0 - 50 % molar, preferible 5 - 40 % molar, particularmente preferible 10 - 30 % molar y principalmente 15 - 25 % molar de grupos reactivos respecto de isocianato.

La formación del producto de adición de compuesto que contiene grupos isocianato y del compuesto que contiene grupos reactivos respecto de los grupos isocianato, se efectúa por lo regular mezclando los componentes en cualquier sucesión, opcionalmente a temperatura elevada.

35 En tal caso el compuesto que contiene grupos reactivos respecto de los grupos isocianato se adicionan preferiblemente al compuesto que contiene grupos isocianato, preferiblemente en varios pasos.

El compuesto que contiene grupos isocianato se carga inicialmente de modo particularmente preferido y se adicionan los compuestos que contienen grupos reactivos respecto del isocianato. Principalmente primero se carga el compuesto que contiene grupos de isocianato a), a continuación se adiciona b) y después c) o primero se carga el compuesto que contiene grupos isocianato a), a continuación se adiciona c) y después b). Luego pueden adicionarse opcionalmente otros componentes deseados.

40

Según otra modalidad es posible preparar productos de adición (A1) a partir de a) y b), así como opcionalmente d), e) y/o f) y productos de adición (A2) a partir de a) y c), así como opcionalmente d), e) y/o f), separados entre sí y los componentes (A1) y (A2) que pueden obtenerse de esta manera, pueden ponerse a reaccionar entre sí para la producción de una formulación de laca, por ejemplo, formándose los productos de adición (A).

45 Por lo regular, la reacción se realiza a temperaturas entre 0 y 150 °C, preferible entre 20 a 130 °C y particularmente preferible entre 25 y 120°C y principalmente entre 40 y 100 °C.

La reacción se efectúa en general en sustancia, solución o dispersión, preferible a presión normal.

En tal caso se procesa en condiciones anhidras.

Anhidro significa en tal caso que el contenido de agua en el sistema de reacción es no mayor a 5 % en peso, preferible no mayor a 3 % en peso y particularmente preferiblemente no mayor a 1 % en peso.

- 5 La reacción se realiza preferiblemente en presencia de al menos un gas inerte adecuado, por ejemplo nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono o similares.

La reacción también puede realizarse en presencia de un solvente inerte, por ejemplo acetona, *iso*-butilmetilcetona, etilmetilcetona, tolueno, xileno, acetato de butilo o acetato de etoxietilo. Aunque la reacción se realiza preferiblemente en ausencia de un solvente.

- 10 La reacción finaliza usualmente cuando han reaccionado prácticamente de modo cuantitativo en la mezcla de reacción los grupos reactivos con los grupos NCO. El isocianato monomérico en exceso se retira a continuación mediante destilación al vacío, preferentemente hasta un contenido por debajo de 1 % en peso.

El contenido de NCO de los poliuretanos (A) de la invención es, de acuerdo con DIN 53185, preferentemente de 25 a 0 % en peso.

- 15 Otros parámetros de reacción son conocidos en general para el especialista y pueden seleccionarse, por ejemplo, así como se describe en las EP-A-585835, EP-A 496208, EP-A 69866, en las patentes estadounidenses 5 124 427, 5 258 482, 5 290 902 así como DE-A-4015155 para la preparación de otras biuretas, alofanatos e isocianuratos.

Usualmente la reacción de los monómeros se realiza en presencia de un catalizador, preferiblemente en cantidades de 10 a 5000 ppm en peso, respecto de la cantidad de los isocianatos empleados.

- 20 Como catalizadores se consideran los catalizadores conocidos en general para la formación de productos de adición de grupos isocianato, es decir, por ejemplo, los hidróxidos de amonio cuaternarios descritos en la EP-A-649866, por ejemplo hidróxido de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxipropil)amonio, o los carboxilatos de amonio cuaternarios conocidos de la EP-A-182203, por ejemplo N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxipropil)amonio-2-etilhexanoat, o compuestos orgánicos de cinc conocidos como catalizadores de formación de alofanato, por ejemplo acetilacetato de cinc o 2-etilcaproato de cinc.

De modo alternativo, como catalizadores también se emplean otros compuestos organometálicos, es decir aquellos con al menos un enlace covalente metal-carbono, por ejemplo circonio- bismuto-organilos.

- 30 La poli-adición de los monómeros mencionados arriba para la preparación de la preparación de poliuretano de la invención puede efectuarse de modo particularmente preferido en presencia de sales de cesio, como se describe en la solicitud de patente alemana previa con el número de registro 10161156.0 de 12.12.2001. Sales de cesio preferidos son, en tal caso, compuestos en los que se emplean los siguientes aniones: F⁻, Cl⁻, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, Br⁻, J⁻, JO₃⁻, CN⁻, OCN⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, S²⁻, SH⁻, HSO₃⁻, SO₃²⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, S₂O₂²⁻, S₂O₄²⁻, S₂O₃²⁻, S₂O₆²⁻, S₂O₇²⁻, S₂O₈²⁻, H₂PO₂⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻, P₂O₇⁴⁻, (OC_nH_{2n+1})⁻, (C_nH_{2n-1}O₂)⁻, (C_nH_{2n-3}O₂)⁻ así como (C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻, en cuyo caso n representa los números 1 a 20.

- 35 Particularmente se prefieren en este caso carboxilatos de cesio en los que el anión obedece a las fórmulas (C_nH_{2n-1}O₂)⁻ así como (C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻ con n igual 1 a 20. Sales de cesio particularmente preferidos tienen como aniones monocarboxilatos de la fórmula general (C_nH_{2n-1}O₂)⁻, en cuyo caso n representa los números 1 a 20. En este caso pueden mencionarse principalmente formiato, acetato, propionato, hexanoato y 2-etilhexanoato.

- 40 Las sales de cesio se emplean en cantidades de 0,01 a 10 mmol de sal de cesio por kg de mezcla libre de solvente. Se usan preferiblemente en cantidades de 0,05 a 2 mmol de sal de cesio por kg de mezcla libre de solvente.

- 45 Las sales de cesio pueden adicionarse a la mezcla en forma sólida, aunque preferiblemente en forma disuelta. Como solventes son adecuados los solventes polares, apróticos o también los solventes próticos. También particularmente adecuados son los alcoholes, además de agua; muy particularmente adecuados son los polioles, tal como también se usan unidades de estructura para los poliuretanos, como por ejemplo etan-, propan- y butandioles. El uso de las sales de cesio permite conducir la poli-adición en condiciones usuales.

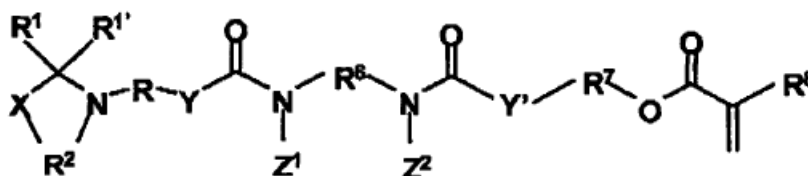
El avance de la reacción de la formación de poliuretano se controla convenientemente mediante cromatografía por permeación de gel (GPC) o determinando el contenido de NCO de la mezcla de reacción.

La reacción finaliza usualmente si los compuestos de partida reactivos con grupos isocianato reacciona prácticamente de modo completo, es decir que ya no son detectables por GPC.

5 La finalización de la reacción se efectúa usualmente adicionando desactivadores. Como desactivadores son adecuados, por ejemplo, ácidos orgánicos o inorgánicos, los correspondientes haluros de ácido y agentes de alquilación. A manera de ejemplo pueden mencionarse ácido fosfórico, ácido monocloroacético, ácido dodecibencenosulfónico, cloruro de benzoilo, sulfato de dimetilo y preferentemente fosfato de dibutilo así como fosfato de di-2-etilhexilo. Los agentes de desactivación pueden emplearse en cantidades de 1 a 200 % molar, preferentemente 20 a 100 % molar, respecto de los moles de catalizador.

10 Poliuretanos (A) son aquellos con una fracción de alofanato determinable mediante cromatografía de permeación de gel de 5 a 65 % molar y principalmente 10 a 50 % molar respecto de la molécula de alofanato con menor peso molecular.

Poliuretanos (A) muy particularmente preferidos contienen al menos uno de los siguientes compuestos de la fórmula (II),



15 u homólogos superiores de los mismos,

donde

R, R¹, R^{1'}, R², X e Y tienen el significado arriba indicado,

Y' puede tener el mismo significado que Y, aunque puede ser diferente del mismo,

20 R⁶ y R⁷ significan respectivamente, independientemente entre sí, un residuo orgánico bivalente, que tiene 2 a 20 átomos de carbono, alifático, cicloalifático o aromático, sustituido opcionalmente por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos,

R⁸ significa hidrógeno, metilo, etilo o hidroximetilo y

Z¹ y Z² pueden ser iguales o diferentes y pueden significar, independientemente entre sí, hidrógeno o

-(CO)-NH-R⁶-NCO.

25 R⁶ son, por ejemplo, los residuos bivalentes derivados de los diisocianatos arriba mencionados, tales como 1,4-butileno, 1,6-hexileno, 1,8-octileno, 1,10-deceno, 1,12-dodeceno, 1,14-tetradeceno, tetrametilxileno, 2,4,4-trimetilhex-1,6-ileno, 2,2,4,4-tetrametilhex-1,6-ileno, 1,4-, 1,3- o 1,2-ciclohexileno, di(ciclohexil)metan-4,4'-ileno, di(ciclohexil)metan-2,4'-ileno, 3,3,5,5-tetrametilciclohex-1,5(1')-ileno, 1,4-dimetilciclohexan-1(1'),4(1'')-ileno, 1,3-dimetilciclohexan-1(1'),3(1'')-ileno, 1-metilciclohex-2,4- o -2,6-ileno, 2,4- o 2,6-toluileno, m- o p-xilileno, difenilmetan-2,4'-ileno, difenilmetan-4,4'-ileno, 1,3- o 1,4-fenileno, 1-cloro-2,4-fenileno, 1,5-naftileno, 4,4'-difenileno, 3,3'-dimetildifen-4,4'-ileno o 3-metildifenilmetan-4,4'-ileno.

R⁶ es preferiblemente 1,6-hexileno, 3,3,5,5-tetrametilciclohex-1,5(1')-ileno y particularmente preferible 1,6-hexileno.

35 R⁷ es, por ejemplo, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 2-metil-1,3-propileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 2-etil-1,3-propileno, 2-hidroxi-1,3-propileno, 2-hidroximetil-2-etil-1,3-propileno, 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,6-hexileno o 2-etil-1,3-hexileno.

R⁷ es preferiblemente 1,2-etileno, 1,4-butileno o 1,6-hexileno, particularmente preferiblemente R⁷ es 1,2-etileno o 1,4-butileno y muy particularmente preferible 1,2-etileno.

Y' es preferiblemente oxígeno (-O-).

R⁸ es preferiblemente hidrógeno.

n es preferiblemente 2.

Los poliuretanos de la invención son adecuados particularmente como aglutinantes, por ejemplo en composiciones de recubrimiento, materiales de pintura o lacas.

5 Los poliuretanos de la invención pueden usarse preferiblemente como composiciones de recubrimiento. Para esto se mezclan, si se requiere, con los componentes (C) y opcionalmente (D).

10 El recubrimiento de los sustratos se efectúa según métodos conocidos para el experto, en cuyo caso se aplica al menos una formulación de laca según la invención sobre el sustrato a recubrirse en el grosor deseado y se retiran los componentes volátiles, opcionalmente por medio de calentamiento. Si se desea esta operación puede repetirse una o varias veces. La aplicación sobre el sustrato puede efectuarse de manera conocida, por ejemplo mediante aspersion, emplasteciendo, con raspador, con cepillo, con rodillo, con apisonadora, vertiendo, laminado, inyectando por la parte trasera o coextruyendo. El espesor de recubrimiento se encuentra, por lo regular, en un rango de aproximadamente 3 a 1000 g/m² y preferentemente 10 a 200 g/m².

15 Además, se divulga un método para recubrir sustratos en el que el poliuretano de la invención o las formulaciones de la invención se mezclan opcionalmente con otros aditivos típicos para las lacas y resinas de curado térmico, se aplica sobre el sustrato y opcionalmente se seca, se cura con rayos de electrones o exposición a UV en una atmósfera que contiene oxígeno o preferiblemente en gas inerte, opcionalmente se trata térmicamente a temperaturas de hasta la temperatura de secado y a continuación a temperaturas de hasta 160°C, preferible entre 60 y 160 °C.

20 El método para recubrir sustratos también puede realizarse de tal modo que después de aplicar los poliuretanos o las formulaciones de lacas de la invención primero se trata térmicamente a temperaturas hasta 160°C, preferible entre 60 y 160 °C, y a continuación se cura con rayos de electrones o exposición a UV en oxígeno o preferiblemente en gas inerte.

25 El curado de las películas formadas sobre el sustrato puede efectuarse, en caso de desearse, exclusivamente de modo térmico. Aunque, en general, los recubrimientos se endurecen (curan) tanto mediante irradiación con radiación rica en energía como también térmicamente.

El curado también puede efectuarse adicionalmente o en lugar del curado térmico mediante radiación NIR, en cuyo caso como radiación NNIR se designa aquí la radiación electromagnética en el rango de longitud de onda de 760 nm a 2,5 mm, preferible de 900 a 1500 nm.

30 Si se aplican varias capas del agente de recubrimiento una sobre otra, opcionalmente es posible efectuar un curado térmico con NIR y/o con radiación después de cada operación de recubrimiento.

35 Como fuentes de radiación para el curado por radiación son adecuados, por ejemplo, radiadores de mercurio a baja presión, a presión media, a alta presión, así como tubos luminiscentes, radiadores por impulso, radiadores de haluros de metal, instalaciones de rayo de electrones, por lo cual es posible un curado por radiación sin fotoiniciador, o radiador de excimer (excited dimer). El curado por radiación se efectúa por efecto de radiación rica en energía, es decir radiación UV o luz día, preferentemente luz en el rango de longitudes de onda de $\lambda=200$ a 700 nm, particularmente preferible de $\lambda=200$ a 500 nm y muy particularmente preferible $\lambda=250$ a 400 nm, o irradiando con electrones ricos en energía (radiación de electrones; 150 a 300 keV). Como fuentes de radiación sirven, por ejemplo, lámparas de vapor de mercurio a alta presión, láser, lámparas a impulsos (luz de rayo), lámparas halógenas o radiadores de excimer. La dosis de radiación suficiente usualmente para reticular en el caso de un curado con UV se encuentra en el rango de 80 a 3000 mJ/cm².

Obviamente también pueden emplearse varias fuentes de radiación para el curado, por ejemplo dos a cuatro.

Estas también pueden irradiar en rangos de longitudes de onda respectivamente diferentes.

45 La irradiación también puede realizarse opcionalmente excluyendo oxígeno, por ejemplo en una atmósfera de gas inerte. Como gases inertes son adecuados, preferentemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o gases de combustión. Además, la irradiación puede efectuarse cubriendo la composición de recubrimiento con medios transparentes. Medios transparentes son, por ejemplo, láminas de plástico, vidrio o líquidos, por ejemplo agua. Particularmente se prefiere una irradiación de la manera como se describe en la DE-A 199 57 900.

Otro objeto de la invención es un método para recubrir sustratos, en cuyo caso

i) se recubre un sustrato con una formulación de laca tal como se ha descrito previamente,

ii) se retiran componentes volátiles de la formulación de laca para formación de película en condiciones en las que el iniciador (C) no forma esencialmente radicales libres,

5 iii) se irradia opcionalmente la película formada en el paso ii) con radiación rica en energía, en cuyo caso la película se cura previamente y a continuación, opcionalmente, se procesa mecánicamente el objeto recubierto con la película previamente curada o la superficie de la película curada previamente se pone en contacto con otro sustrato,

iv) la película se cura definitivamente de modo térmico.

En tal caso, los pasos iv) y iii) también pueden realizarse en orden inverso, es decir que la película primero puede curar térmicamente y luego con radiación rica en energía.

10 Las formulaciones de lacas de la invención son adecuadas particularmente para recubrir sustratos como madera, papel, textil, cuero, fieltro, superficies plásticas, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, como cemento-ladrillos y placas de cemento-fibra, o metales o metales recubiertos, preferiblemente por plásticos o metales, principalmente en forma de láminas.

15 Particularmente preferible son adecuadas las formulaciones de lacas según la invención como, o en, recubrimientos externos; es decir, aquellas aplicaciones que interrumpen la luz del día, preferiblemente en edificios o partes de edificios, recubrimientos internos, marcaciones de calles, recubrimientos sobre vehículos y aeronaves. Las formulaciones de lacas de la invención se emplean principalmente como, o en, lacas transparentes o pinturas de acabado para automóviles.

Al curar los poliuretanos de la invención pueden ocurrir, por ejemplo, los siguientes mecanismos:

Mecanismo 1, rápido: curado de enlaces dobles con ayuda de radiación rica en energía

20 Mecanismo 2, lento: curado de los grupos isocianato mediante humedad del aire

Mecanismo 3, rápido: las aminas protegidas (tapadas) reaccionan con la humedad del aire, se libera amina (y también opcionalmente alcohol)

Mecanismo 4, muy rápido: curado de grupos NCO con amina

Mecanismo 5, rápido: curado de grupos NCO con grupos hidroxilo alcohólicos

25 Mecanismo 6, rápido: curado del enlace doble con amina (adición de Michael)

Solo los mecanismos 1 y 2 están presentes en sistemas convencionales de dual-cure. En los productos de la invención la reacción lenta de NCO con agua se acelera claramente por la reacción antepuesta de la amina tapada con agua y la posterior reacción de NCO con amina. La amina generada abre además la posibilidad de la reacción con el enlace doble.

30 Otra ventaja es que las películas curan por la formación dirigida de ureas.

Los siguientes ejemplos deben ilustrar las propiedades de la invención pero sin restringirla.

Ejemplos

Como "partes" deben entenderse en este documento "partes en peso", si no se indica otra cosa.

Las viscosidades se determinaron a 23 °C con un Rheolab MC 1 System, Z4 DIN, de la empresa Paar Physica.

35 Ejemplo 2 (Comparación según WO 00/39183)

40 Hexametilendiisocianato (HDI) se cargó inicialmente recubriéndose con nitrógeno y se adicionaron las cantidades de (met)acrilato de hidroxialquilo mencionadas en la tabla 1. Se calentó la mezcla a 80°C y se adicionaron 200 ppm en peso (respecto de diisocianato) del catalizador N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxipropil)-amonio-2-etilhexanoato. La temperatura se eleva lentamente a 120°C. Se deja reaccionar a esta temperatura y se detiene la reacción al contenido de NCO de la mezcla mencionado en la tabla 1 adicionando 250 ppm en peso (respecto de diisocianato) de di-2-(etilhexil)-fosfato. La mezcla de reacción se liberó luego en el evaporador de capa delgada, a 135°C y 2,5 mbar, del HDI no convertido.

Los datos sobre los productos finales se encuentran en la tabla 1.

Tabla 1

Producto No.	Isocianato	(met)acrilato de hidroxialquilo	Cantidad respecto de Isocianato (% molar)	Contenido de NCO de la mezcla (% en peso)	Contenido de NCO después de destilación (% en peso)	Viscosidad a 23°C (mPas)
1	HDI	HEA	5	40,8	20,1	520
2	HDI	HEA	10	39,0	18,5	310
3	HDI	HEA	15	35,6	17,4	290
4	HDI	HEA	20	33,3	16,3	260
5*	HDI	HEA	20	32,0	15,1	1070
6	HDI	HEA	35	18,5	13,0	5530
7	HDI	HEA	50	16,8	11,8	1640
8	HDI	HEMA	30	23,2	14,2	1290

Abreviaturas:
 HDI = Hexametildiisocianato
 HEA = acrilato de hidroxietilo
 HEMA = metacrilato de hidroxietilo
 * tiempo de reacción más largo que en el caso del producto No. 4

5 **Ejemplo 3**

200 g del producto 4 del ejemplo 2 con un contenido de NCO de 16,3% se cargó inicialmente cubriéndose de nitrógeno, se calentó a 60°C y durante 30 min se adicionaron 123 g de 1-hidroxietil-2-isopropil-1,3-oxazolidina. Se dejó reaccionar a esta temperatura por 1 h. El producto final (producto No. 9) después de enfriar tenía una viscosidad a 23°C de 720 mPas.

10 **Ejemplo 4**

En la primera etapa de reacción se efectúa la producción de un producto de adición de HDI/HEA tal como el producto 5 de la tabla 1. En la siguiente etapa éste reacciona con 1-hidroxietil-2-isopropil-1,3-oxazolidina de acuerdo con el siguiente procedimiento:

15 556,3 g de producto de adición de HDI/HEA (producto 5 de la tabla 1) se mezclan con 2 gotas de dilaurato de dibutilestaño (al 100 %) y se calienta a 60°C. Luego, en el transcurso de 30 min se adicionó lentamente 1-hidroxietil-2-isopropil-1,3-oxazolidina (30, 40 o 50 % molar respecto del valor de NCO determinado analíticamente según DIN 53185. Se dejó revolviendo por cerca de 1 h a 60°C.

Los datos sobre los productos finales se encuentran en la tabla 2.

Tabla 2

Producto No.	Producto de adición de HEA/HDI Producto No. del ejemplo 2	Oxazolidina (% molar) respecto del contenido de NCO	Contenido de NCO (% en peso)	Viscosidad a 23°C (mPas)
10	5	30	9,0	9110
11	5	40	7,4	16800
12	5	50	5,9	23200
12b	5	100	0	> 30000

Ejemplo 5

25 Hexametildiisocianato (HDI) se cargó inicialmente cubriéndose con nitrógeno y se adicionaron las cantidades indicadas en la tabla 3 de acrilato de hidroxietilo y 1-(2'-hidroxietil)-2-isopropil-1,3-oxazolidina. La mezcla se calentó a 80°C y se adicionaron 200 ppm en peso (respecto de diisocianato) del catalizador N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxipropil)-amonio-2-etilhexanoato. A esta temperatura se dejó reaccionar por 30 min y se detuvo la reacción adicionando 250 ppm en peso (respecto de diisocianato) de di-2-(etilhexil)-fosfato. A continuación, la mezcla de reacción se liberó del HDI no convertido en el evaporador de capa delgada a 135°C y 2,5 mbar.

Los datos sobre los productos finales se encuentran en la tabla 3.

Tabla 3

Producto No.	HEA, cantidad respecto del isocianato (% molar)	Oxazolidina, cantidad respecto del isocianato (% molar)	Viscosidad a 23°C(mPas)
13	10	10	730
14	15	15	1150

5 Los productos curaron con la humedad del aire o con radiación UV y curado posterior subsiguiente con humedad del aire. Las mezclas de lacas de alta viscosidad se diluyeron con acetato de butilo (BuAc) a 500 mPas. Las lacas se desplegaron sobre vidrio o chapa con marcos para desplegar películas.

Métodos de ensayo:

10 - Amortiguamiento de péndulo (PD, en número de oscilaciones): laca sobre vidrio como sustrato (DIN 53157) a un espesor de capa de laca, seca, de cerca de 30 mm en caso de curado al aire y con cerca de 50 mm en el caso de curado de UV.

- Copas de Erichsen (ET; DIN 53156, en mm de copa): laca sobre la chapa de Bonder 132 (dimensiones 190 X 105 X 1 mm de la empresa Chemmetall). Grosor de capa de laca 25 a 30 mm

- Adhesión con corte de cuadrícula (HmG; DIN 53151, en notas): laca sobre chapa de Bonder 132 (dimensiones 190 X 105 X 1 mm de la empresa Chemmetall). Grosor de capa de laca, seca de 25 a 30 mm

15 Irradiación de UV:

Las películas de las cuales se ha evaporado instantáneamente el solvente a temperatura ambiente se irradian 5 veces a velocidad de cinta de 10 m/min bajo un irradiador de alta presión de mercurio IST (120 W/cm).

Tabla 5: Curado sin UV

Producto	Acrilato de uretano Laromer® LR 8987 (BASF AG)	V2, (comparación)	1 de la tabla 1	2 de la tabla 1	3 de la tabla 1	4 de la tabla 1	8 de la tabla 1
Viscosidad (mPas)	4000	12300	520	310	290	260	2920
Valor de NCO (mg KOH / g)	0	12,8	20,1	18,5	17,4	16,7	15,8
Formulación de laca	50 p de producto 8 p de BuAc 0,5 p de DBTL al 10 % en BuAc	50 p de producto 8 p de BuAc 0,5 p de DBTL al 10% in BuAc	50 p de producto 1,5 p de BuAc 0,5 p de DBTL al 10% en BuAc	50 p de producto 0,5 p de DBTL al 10% en BuAc	50 p de producto 0,5 p de DBTL al 10% en BuAc	50 p de producto 0,5 p de DBTL al 10% en BuAc	50 p de producto 5,6 p de BuAc 0,5 p de DBTL al 10% en BuAc
PD después de 24h	No curable	32	29	23	24	25	25
PD después de 2d			105	44	30	29	56
PD después de 5d			142	54	32	30	61
PD después de 7d		30	138	49	32	31	68
PD después de 14d			138	49	32	31	
ET después de 24h			9	9	9	9	6,3

20

(continuación)

Producto	Acrilato de uretano Laromer® LR 8987 (BASF AG)	V2, (comparación)	1 de la tabla 1	2 de la tabla 1	3 de la tabla 1	4 de la tabla 1	8 de la tabla 1
ET después de 7d			8,5	9	9	9	6,4
Abreviaturas: p: partes DBTL: dilaurato de dibutilestano V2: Roskydal® UA VP LS 2337 de la empresa Bayer, acrilato de uretano a base de HDI-isocianurato							

Resultado:

- 5 Los acrilatos de alofanato curan son radiación bajo la influencia de la humedad del aire para producir películas libres de pegamento. Las películas son altamente flexibles.

Tabla 6 Curado con UV

Producto	Acrilato de uretano Laromer LR 8987	V2 (comparación)	1 de la tabla 1	2 de la tabla 1	3 de la tabla 1	4 de la tabla 1
Viscosidad (mPas)	4000	12300	520	310	290	260
Valor de NCO (mg KOH / g)	0	12,8	20,1	18,5	17,4	16,7
Formulación de laca	50 p de producto 8 p de BuAc 2 p de Irgacure 184	50 p de producto 14,5 p de BuAc 2 p de Irgacure 184	50 p de producto 1,5 p de BuAc 2 p de Irgacure 184	50 p de producto 2 p de Irgacure 184	50 p de producto 2 p de Irgacure 184	50 p de producto 2 p de Irgacure 184
PD después de 24h	128	42	46	69	71	63
PD después de 7d	129	139	146	144	144	143
ET después de 24h	3,8	8,5	9	9	9	9
ET después de 7d	3,7	4,5	3,9	4	4	4,4
HmG después de 24h	5	0	0	0	0	0
HmG después de 7d	5	1	1	1,5	0,5	1
Irgacure® 184 fue adquirido de la empresa Ciba Spezialitätenchemie.						

- 10 Resultado:

Los isocianatos de baja viscosidad a base de alofanato muestran características de curado similares tales como el acrilato de uretano de alta viscosidad V2. El proceso de curado, la flexibilidad y la adherencia sobre metal son comparativamente buenos. Después de la radiación de UV los acrilatos de alofanato se curan sin pegarse. Bajo la influencia de la humedad del aire se efectúa un incremento del curado más fuerte.

- 15 El acrilato de uretano (Laromer) obtiene sus propiedades finales inmediatamente después de la radiación. La adherencia sobre diferentes sustratos es, no obstante, considerablemente peor.

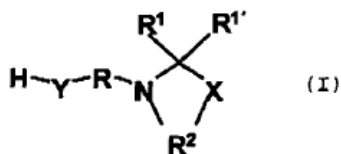
REIVINDICACIONES

1. Poliuretanos (A), que contienen como componentes estructurales

a) al menos un di- o poliisocianato orgánico,

5 b) al menos un compuesto con al menos un grupo reactivo respecto de isocianato y al menos un grupo acrilato- o metacrilato,

c) al menos un compuesto con al menos un grupo reactivo respecto de isocianato y al menos un grupo amino protegido seleccionado del grupo constituido por aminales, cetiminas, aldiminas, de cadena recta o cíclicas, N,O-acetales, N,O-cetales, carboxamidas, amidas de ácido sulfónico y amidinas y un peso molecular por debajo de 1000 g/mol, de la fórmula (I),



10

donde

R, R² significan, independientemente entre sí, un residuo orgánico bivalente, que comprende 2 a 20 átomos de carbono, alifático, cicloalifático o aromático, sustituido opcionalmente por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos,

15 R¹, R^{1'} significan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo de C₁ - C₁₈, alquilo de C₂ - C₁₀, arilo de C₆ - C₁₂, cicloalquilo de C₅ - C₁₂ opcionalmente interrumpidos por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o un heterociclo de cinco o seis miembros, que tiene oxígeno, nitrógeno y/o azufre, en cuyo caso los residuos mencionados pueden estar sustituidos respectivamente por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos,

20 X significa oxígeno (-O-), nitrógeno no sustituido o monosustituido (-N(R⁴)-) o >N-NR⁴R⁵,

Y significa oxígeno (-O-), nitrógeno no sustituido (-N(H)-) o azufre (-S-) y

R⁴, R⁵ significan, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo de C₁-C₄.

d) opcionalmente al menos un compuesto con al menos un grupo reactivo respecto de isocianato y al menos grupo activo dispersor

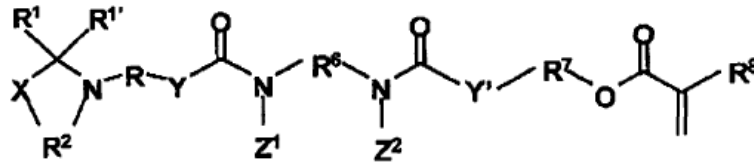
25 e) opcionalmente al menos un compuesto con al menos dos grupos reactivos respecto de isocianato así como

f) opcionalmente compuestos diferentes de a) a d) con al menos un grupo reactivo respecto de isocianato, en cuyo caso la fracción de alofanato es de 5 a 65 % molar respecto de la molécula de alofanato de peso molecular más bajo.

30 2. Poliuretanos (A) según la reivindicación 1, en los que el componente estructural c) tiene un peso molecular o debajo de 750 g/mol.

3. Poliuretanos según una de las reivindicaciones precedentes que contienen al menos 0,01 mol/100 g de compuesto de grupos (met)acrilato y/o al menos 0,01 mol/100 g de compuesto de grupos amino protegidos.

4. Poliuretanos según una de las reivindicaciones precedentes, que contiene al menos uno de los siguientes compuestos de la fórmula (II) u homólogos superiores de los mismos,



donde

R, R¹, R^{1'}, R², X e Y tienen el significado indicado en la reivindicación 7,

Y' puede tener el mismo significado que Y, aunque puede ser diferente del mismo,

- 5 R⁶ y R⁷ significan respectivamente independientemente entre sí un residuo orgánico bivalente, que comprende 2 a 20 átomos de carbono, alifático, cicloalifático o aromático, sustituido opcionalmente por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos,

R⁸ significa hidrógeno, metilo, etilo o hidroximetilo y

Z¹ y Z² pueden ser iguales o diferentes y significa, independientemente entre sí, hidrógeno o -(CO)-NHR⁶-NCO.

- 10 5. Composiciones de recubrimiento que contienen al menos un poliuretano (A) según una de las reivindicaciones 1 a 4 así como

(C) opcionalmente uno o varios iniciadores activables fotoquímicamente y/o térmicamente, así como

(D) opcionalmente otros aditivos típicos para lacas.

- 15 6. Método para recubrir sustratos, **caracterizado porque** el sustrato recubierto con un material según una de las reivindicaciones precedentes, se cura por radiación y se trata térmicamente a temperaturas de hasta 160°C.

7. Método según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el tratamiento térmico se efectúa entre 60 y 160°C.

8. Método según una de las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado porque** el curado por radiación se realiza bajo un gas inerte.

- 20 9. Uso de un poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 4 en composiciones de recubrimiento que puede curarse mediante radiación.

10. Uso de un material según una de las reivindicaciones 1 a 5 para el recubrimiento de madera, metales o plásticos.

11. Uso de un material según una de las reivindicaciones 1 a 5 en lacas de automóviles y lacas de cubierta de automóviles.