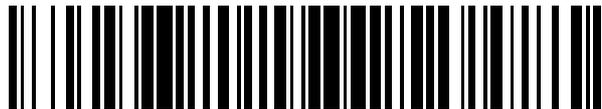


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 994**

51 Int. Cl.:

C08G 18/81 (2006.01)

C09D 175/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2005 E 05018877 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014 EP 1634906**

54 Título: **Producción de nuevos agentes aglutinantes que se endurecen por radiaciones**

30 Prioridad:

09.09.2004 DE 102004043537

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

20.11.2014

73 Titular/es:

**ALLNEX IP S.À.R.L. (100.0%)
76 Grand-Rue
1660 Luxembourg , LU**

72 Inventor/es:

**WEIKARD, JAN, DR.;
GÜRTLER, CHRISTOPH, DR.;
FISCHER, WOLFGANG, DR.;
SCHMITZ, JÖRG, DR. y
MUNDSTOCK, HOLGER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 522 994 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

Producción de nuevos agentes aglutinantes que se endurecen por radiaciones

5 El presente invento concierne a un procedimiento para la producción de nuevos agentes aglutinantes, que tienen unos grupos que reaccionan mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica y que eventualmente también tienen grupos que son reactivos frente a isocianatos, así como a su utilización en agentes de revestimiento.

10 El endurecimiento de unos sistemas de revestimiento que llevan enlaces dobles activados, por medio de una radiación actínica tal como p.ej. una luz UV (ultravioleta), una radiación IR (infrarroja) o también una radiación electrónica, es conocido y está consagrado técnicamente. Él es uno de los más rápidos métodos de endurecimiento que existen en la tecnología de los revestimientos. Los agentes de revestimiento que se basan en este principio son designados por lo tanto como unos sistemas que se endurecen o son endurecibles por radiaciones o actínicamente.

15 Se pueden conseguir unas propiedades especialmente ventajosas, cuando el endurecimiento por radiaciones se combina con una segunda etapa de reticulación que es regulable de manera independientemente de él. Tales sistemas de revestimiento son designados como sistemas de curado doble (del inglés Dual-Cure-System) (véase p.ej. Macromol. Symp. 187, 531-542, 2002, que están definidos en la página 534).

20 Condicionado por los requisitos ecológicos y económicos, que se han establecido para los modernos sistemas de barnices, de utilizar la menor cantidad posible de un disolvente orgánico, o incluso ningún disolvente orgánico para el ajuste de la viscosidad, subsiste el deseo de utilizar unas materias primas para barnices que tengan una viscosidad lo más baja que sea posible. Se conocen para esto desde hace mucho tiempo unos poliisocianatos con una estructura de alofanato, tal como se describen, entre otras referencias, en el documento de solicitud de patente europea EP-A 0 682 012.

25 En la técnica éstos se producen mediante la reacción de un alcohol mono- o plurivalente con un diisocianato alifático y/o cicloalifático en exceso (compárense el documento de solicitud de patente británica GB-A 994 890 y los documentos EP-A 0 000 194 o EP-A 0 712 840). A continuación, se efectúa la eliminación de los diisocianatos que no hayan reaccionado mediante separación por destilación en vacío. De acuerdo con el documento de solicitud de patente alemana DE-A 198 60 041, este modo de procedimiento se puede llevar a cabo también con unos compuestos con funcionalidad de OH que tienen enlaces dobles activados, tales como p.ej. unos acrilatos de hidroxialquilo, apareciendo sin embargo dificultades para la producción de unos productos que sean especialmente pobres en monómeros. Puesto que la etapa de destilación debe de transcurrir a unas temperaturas hasta de 135°C, con el fin de poder disminuir de una manera suficiente el contenido residual de isocianatos (hasta < 0,5 % en peso de monómeros residuales), durante la purificación ya pueden reaccionar unos enlaces dobles iniciados térmicamente mediando una polimerización, de manera tal que ya no se obtiene ningún tipo de productos irrepugnables.

35 El documento EP-A 0 825 211 describe un procedimiento para la constitución de unas estructuras de alofanatos a partir de oxadiazinatrionas, no conociéndose sin embargo ningún tipo de derivados endurecibles por radiaciones con enlaces dobles activados. Solamente se menciona la utilización de unos poliésteres que contienen grupos de maleato y/o fumarato, y no se describe la posibilidad del endurecimiento por radiaciones.

40 El documento de patente de los EE.UU. US 5 777 024 describe la preparación de los alofanatos endurecibles por radiaciones que tienen una baja viscosidad mediante la reacción de unos monómeros con funcionalidad de hidroxilo, que llevan enlaces dobles activados, con unos isocianuratos modificados con alofanatos, que contienen grupos NCO.

45 La formación de compuestos de alofanato mediante una apertura de anillo de uretdionas con unos alcoholes es conocida como el mecanismo de reticulación en barnices en polvo (compárense Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium [Actas del simposio internacional de revestimientos acuosos, con un alto contenido de materiales sólidos y en forma de polvo] 2001, 28º, 405-419, así como el documento de solicitud de patente de los EE.UU. US-A 2003 0153 713). No obstante, son demasiado altas (> 130°C) las temperaturas de reacción que se necesitan para ello, con el fin de realizar la producción deliberada de unos monómeros constituidos sobre la base de alofanatos con unos enlaces dobles activados, que se endurecen por radiaciones.

50 Históricamente, la reacción directa de los anillos de uretdiona con unos alcoholes para formar alofanatos fue investigada por primera vez para unos barnices de poliuretanos de 2 componentes, exentos de isocianatos, que contenían disolventes. Sin estar catalizada, esta reacción, a causa de la pequeña velocidad de reacción, carece de importancia técnica (F. Schmitt, Angew. Makromol. Chem. (1989), 171, Páginas 21-38). Con unos catalizadores apropiados, la reacción de reticulación entre agentes endurecedores de uretdionas, que están basados en el

hexametileno-diisocianato (HDI) y polioles, debe de iniciarse sin embargo ya a 60-80°C (K. B. Chandalia; R. A. Englebach; S. L. Goldstein; R. W. Good; S. H. Harris; M. J. Morgan; P. J. Whitman; R. T. Wojcik, Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium, (2001), páginas 77-89). La estructura de estos catalizadores no fue publicada hasta ahora. Tampoco se conoce hasta ahora ningún tipo de productos comerciales para cuya preparación se use esta reacción.

Resumiendo, se puede establecer que la preparación de unos alofanatos que se endurecen por radiaciones que tienen una baja viscosidad con unos grupos que son reactivos frente a isocianatos, mediante una reacción de apertura de anillo de unos alcoholes que llevan enlaces dobles activados con unas uretdionas a unas temperaturas $\leq 130^\circ\text{C}$ no ha sido descrita explícitamente a partir del estado de la técnica.

De modo sorprendente, se encontró por fin que a partir de la reacción de unas uretdionas con unos alcoholes olefinicamente insaturados, que contienen de manera preferida enlaces dobles activados, y de unos compuestos saturados que tienen por lo menos dos grupos que son reactivos frente a isocianatos, mediando empleo de unas sales de amonio o fosfonio de ácidos carboxílicos alifáticos como catalizadores, ya a unas temperaturas $\leq 130^\circ\text{C}$ se pueden obtener unos alofanatos que se endurecen por radiaciones, de baja viscosidad con unas bajas proporciones de monómeros residuales. Si tales compuestos tienen también no solamente unas funciones que se endurecen por radiaciones sino también unas funciones que son reactivas frente a grupos NCO, éstos son designados también como agentes reticulantes de curado doble.

Es un objeto del invento, por lo tanto, un procedimiento para la producción de unos agentes aglutinantes con un contenido de grupos de alofanato, que tienen unos grupos que reaccionan mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica (= grupos que se endurecen por radiaciones) y eventualmente unos grupos que son reactivos con NCO, en el que a unas temperaturas $\leq 130^\circ\text{C}$

A) uno o varios compuestos que contienen grupos de uretdiona y una funcionalidad de NCO se hacen reaccionar en primer lugar con

B) uno o varios compuestos, que tienen unos grupos que son reactivos frente a isocianatos y unos grupos que reaccionan mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica (= grupos que se endurecen por radiaciones), y luego

C) con uno o varios compuestos saturados, que contienen grupos hidroxilo, que son diferentes de B), teniendo por lo menos uno de estos compuestos una funcionalidad de OH de ≥ 2 ,

D) en presencia de una o varias sales de amonio o fosfonio de ácidos carboxílicos alifáticos o cicloalifáticos que se usan como catalizador y

E) opcionalmente unas sustancias auxiliares y aditivas,

transcurriendo la reacción con los compuestos C), por lo menos proporcionalmente, mediando formación de unos grupos de alofanato.

Además de esto, son otro objeto del invento los agentes aglutinantes obtenibles de acuerdo con el procedimiento conforme al invento.

En el marco de los presentes objetos del inventos, los conceptos de "grupos que se endurecen por radiaciones" "grupos que se endurecen actínicamente" y "grupos que reaccionan mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica" se utilizan como sinónimos. Unos grupos que reaccionan mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica son por ejemplo los grupos vinilo, de éter vinílico, propenilo, alilo, maleinilo, fumarilo, de maleinimida, dicitopentadienilo, de acrilamida, acrílicos y metacrílicos, pasando a emplearse de manera especialmente preferida unos grupos activados de este tipo, tales como los grupos de éter vinílico, de acrilato y/o de metacrilato, de manera especialmente preferida los grupos de acrilato.

Como grupos que son reactivos con NCO se entienden los de unos compuestos con funcionalidad de OH, SH y NH, de manera preferida grupos hidroxilo, grupos amino primarios o secundarios así como grupos de asparaginato. Son especialmente preferidos los grupos hidroxilo.

En el componente A) se pueden emplear todos los compuestos orgánicos que tienen por lo menos un grupo de uretdiona y un grupo NCO.

De manera preferida, los compuestos empleados en A) tienen un contenido de grupos de uretdiona (calculados como $C_2N_2O_2 = 84$ g/mol) de 3 a 60 % en peso, de manera especialmente preferida de 10 a 50 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 25 a 40 % en peso.

5 De manera preferida, los compuestos empleados en A) al mismo tiempo que el contenido de grupos de uretdiona precedentemente mencionados, también contienen de 3 a 60 % en peso, de manera especialmente preferida de 10 a 50 % en peso, en particular de 15 a 25 % en peso de grupos NCO (calculados como $NCO = 42$ g/mol).

Tales compuestos se preparan usualmente mediante una dimerización catalítica de di- o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o aralifáticos de acuerdo con unos procedimientos de por sí conocidos (compárese J. Prakt. Chem. 1994, 336, páginas 196 - 198).

10 Unos apropiados diisocianatos son por ejemplo el 1,4-diisocianato-butano, el 1,6-diisocianato-hexano, el trimetilhexano-diisocianato, los 1,3- y 1,4-bis-isocianatometil-ciclohexanos, el isoforona-diisocianato (IPDI), el 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, los 1,3- y 1,4-xililen-diisocianatos (XDI producto comercial de la entidad Takeda, Japón), el difenilmetano-4,4'-diisocianato y el difenilmetano-2,4'-diisocianato (MDI), los 2,4- y 2,6-tolueno-diisocianatos (TDI), o sus mezclas. En el sentido del invento se prefiere la utilización del 1,6-diisocianato-hexano, del
15 isoforona-diisocianato y/o de sus mezclas.

Como catalizadores pasan a emplearse en tal caso p.ej.: unas trialkil-fosfinas, dimetilamino-piridinas y la tris-(dimetilamino)-fosfina.

20 El resultado de la reacción de dimerización es dependiente, del modo que es conocido por un experto en la especialidad, del catalizador utilizado, de las condiciones del procedimiento así como de los diisocianatos empleados. En particular, pueden resultar unos productos que en promedio tienen más de un grupo de uretdiona por molécula, estando sujeto a una distribución el número de los grupos de uretdiona. En dependencia del catalizador utilizado, de las condiciones del procedimiento así como de los diisocianatos empleados, resultan también unas mezclas de productos que, junto a las uretdionas tienen también otras unidades estructurales tales como p.ej. las de isocianurato y/o iminoxadiazinadiona.

25 Unos productos especialmente preferidos son obtenibles mediante una dimerización catalítica del HDI y tienen un contenido de HDI libre situado por debajo de 0,5 % en peso, un contenido de NCO de 17 a 25 % en peso, de manera preferida de 21 a 24 % en peso, y una viscosidad a 23°C de 20 a 500 mPas, de manera preferida de 50 a 200 mPas.

30 Unos compuestos con funcionalidad de NCO, que son obtenibles por regla general mediante una dimerización catalítica, se emplean de manera preferida directamente como una parte del componente A), pero ellos, sin embargo, fundamentalmente pueden también en primer lugar ser convertidos químicamente todavía de una manera adicional y tan sólo entonces ser utilizados en A). Esto puede ser por ejemplo un bloqueo de los grupos NCO libres o la reacción adicional de grupos NCO con unos compuestos con dos o más funcionalidades que son reactivos con
35 NCO para formar unas estructuras de iminoxadiazinadiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, urea, oxadiazinatriona, oxazolidinona, acilurea o carbodiimida. En tal caso se obtienen unos compuestos que contienen grupos de uretdiona y tienen un peso molecular elevado, los cuales, dependiendo de las condiciones escogidas, tienen diferentes contenidos de grupos NCO.

40 Por ejemplo, unos agentes de bloqueo apropiados son unos alcoholes, unas lactamas, unas oximas, unos ésteres de ácido malónico, unos acetoacetatos de alquilo, unos triazoles, unos fenoles, unos imidazoles, unos pirazoles así como unas aminas, tales como p.ej. la oxima de butanona, la diisopropilamina, el 1,2,4-triazol, el dimetil-1,2,4-triazol, el imidazol, el éster dietílico de ácido malónico, un éster de ácido acetoacético, la oxima de acetona, el 3,5-dimetil-pirazol, la ϵ -caprolactama, la N-terc.-butil-bencilamina, el éster carboxietílico de ciclopentanona o unas mezclas arbitrarias de estos agentes de bloqueo. El modo de procedimiento para realizar el bloqueo de grupos NCO es familiar para un experto en la especialidad y se describe a modo de ejemplo en Progress in Organic Coatings 1999,
45 36, 148-172.

50 Unos compuestos con dos o más funcionalidades, que son reactivos con NCO, destinados a la derivatización de las uretdionas empleadas en A), pueden ser los di- y/o poliisocianatos más arriba mencionados y además unos sencillos alcoholes con dos o más funcionalidades tales como el etilenglicol, el propanodiol-1,2, el propanodiol-1,3, el di(etilenglicol), el di(propilenglicol), los butanodiol isómeros, el neopentilglicol, el hexanodiol-1,6, el 2-etil-hexanodiol y el tri(propilenglicol) o también unos derivados alcoxilados de estos alcoholes. Unos preferidos alcoholes divalentes son el hexanodiol-1,6, el di(propilenglicol) y el tri(propilenglicol). Unos apropiados alcoholes trivalentes son el glicerol o el trimetilolpropano o sus derivados alcoxilados. Unos alcoholes tetravalentes son el pentaeritritol o sus derivados alcoxilados.

Además, también unos compuestos que tienen por lo menos un grupo reactivo con isocianatos, que actúan hidrofílicamente, se pueden emplear para la derivatización individualmente o en forma de una mezcla. Unos compuestos que actúan hidrofílicamente se emplean de manera preferible cuando el producto del procedimiento conforme al invento tenga que ser disuelto o dispersado en agua o en unas mezclas que contengan agua.

5 Como compuestos que actúan hidrofílicamente se entienden todos los compuestos que actúan hidrofílicamente de manera iónica, potencialmente iónica y no iónica, que tienen por lo menos un grupo reactivo frente a isocianatos. Estos compuestos tienen como grupos que son reactivos con isocianatos, de manera preferida unas funciones de hidroxilo y/o amino.

10 Como compuestos que hidrofílicamente de una manera iónica o potencialmente iónica se emplean de manera preferida unos compuestos que tienen por lo menos un grupo reactivo con isocianatos así como por lo menos una funcionalidad, tal como p.ej. de $-COOY$, $-SO_3Y$, $-PO(OY)_2$ ($Y = H, NH_4^+$, un catión metálico), $-NR_2$, $-NR_3^+$, $-PR_3^+$ ($R = H$, alquilo o arilo). Por el concepto de "que hidrofílicamente de una manera potencialmente iónica" se entienden los compuestos, que en el caso de una interacción con medios acuosos entran en un equilibrio de disociación eventualmente dependiente del valor del pH y de este modo están cargados de modo negativo, positivo o neutro.

15 Unos apropiados compuestos que hidrofílicamente de una manera iónica o potencialmente iónica son p.ej. unos ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, unos ácidos mono- y diaminocarboxílicos, unos ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, unos ácidos mono- y diaminosulfónicos así como unos ácidos mono- y dihidroxifosfónicos o unos ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales, tales como el ácido dimetilolpropiónico, el ácido dimetilolbutírico, el ácido hidroxipivalico, la N-(2-aminoetil)- β -alanina, el ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, el ácido etilendiamina-propil- o -butilsulfónico, el ácido 1,2- o 1,3-propilendiamina- β -etilsulfónico, el ácido málico, el ácido cítrico, el ácido glicólico, el ácido láctico, la glicina, la alanina, la taurina, la lisina, el ácido 3,5-diamino-benzoico, un producto de reacción por adición de IPDI y del ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, Ejemplo 1) y sus sales de metales alcalinos y/o de amonio; el aducto de bisulfito de sodio con el buteno-2-diol-1,4, un poliétersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y $NaHSO_3$, que se describen p.ej. en el documento DE-A 2 446 440 (páginas 5-9, Fórmulas I-III) así como unos eslabones transformables en grupos catiónicos, tales como la N-metil-dietanolamina como componentes constitutivos hidrófilos. Unos preferidos compuestos que hidrofílicamente de una manera iónica o potencialmente iónica son los que disponen de unos grupos carboxilo o de carboxilato y/o de sulfonato y/o de unos grupos de amonio. Unos compuestos iónicos especialmente preferidos son los que contienen grupos carboxilo y/o de sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, tales como las sales de N-(2-aminoetil)- β -alanina, del ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico o del producto de reacción por adición de IPDI y del ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, Ejemplo 1) así como del ácido dimetilolpropiónico.

Como compuestos no iónicos hidrófilos se pueden emplear unos compuestos que tienen una estructura de poliéter, de manera preferida de un poliéter que se basa en un óxido de alquileo, que contienen por lo menos un grupo hidroxilo o amino como un grupo reactivo con isocianatos.

35 Estos compuestos que tienen una estructura de poliéter pueden ser, por ejemplo, unos poli(óxido de alquileo)-poliéter-alcoholes monovalentes con por lo menos 30 % en moles de óxido de etileno, que en un promedio estadístico contienen de 5 a 70, de manera preferida 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, tal como son accesibles de un modo de por sí conocido mediante alcoxilación de unas apropiadas moléculas de agentes iniciadores (p.ej. en la Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie [Enciclopedia Ullmann de la química técnica], 4ª edición, tomo 19, editorial Verlag Chemie, Weinheim páginas 31-38).

45 Unas apropiadas moléculas de agentes iniciadores son por ejemplo unos monoalcoholes saturados tales como el metanol, el etanol, el n-propanol, el isopropanol, el n-butanol, el isobutanol, el sec.-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isómeros, el n-decanol, el n-dodecanol, el n-tetradecanol, el n-hexadecanol, el n-octadecanol, el ciclohexanol, los metil-ciclohexanoles isómeros o el hidroximetil-ciclohexano, el 3-etil-3-hidroximetil-oxetano o el alcohol tetrahidrofurfurílico, los éteres monoalquílicos de di(etilenglicol) tales como por ejemplo el éter monobutílico de di(etilenglicol), unos alcoholes insaturados tales como el alcohol alílico, el alcohol 1,1-dimetil-alílico o el alcohol oleílico, unos alcoholes aromáticos tales como el fenol, los cresoles o metoxifenoles isómeros, unos alcoholes aralifáticos, tales como el alcohol bencílico, el alcohol anísico o el alcohol cinámico, unas monoaminas secundarias tales como la dimetilamina, la dietilamina, la dipropilamina, la diisopropilamina, la dibutilamina, la bis-(2-etil-hexil)-amina, las N-metil- y N-etil-ciclohexilaminas o la dicitohexilamina, así como unas aminas secundarias heterocíclicas tales como la morfina, la pirrolidina, la piperidina o el 1H-pirazol. Las preferidas moléculas de agentes iniciadores son unos monoalcoholes saturados. De manera especialmente preferida se utiliza el éter monobutílico de di(etilenglicol) como una molécula de agente iniciador.

55 Unos óxidos de alquileo apropiados para la reacción de alcoxilación son en particular el óxido de etileno y el óxido de propileno, que se pueden emplear en un orden de sucesión arbitrario por separado entre ellos o en mezcla al realizar la reacción de alcoxilación, de manera tal que se obtienen unos poliéteres de bloques o mixtos.

De manera preferida, en el caso de los compuestos que tienen una estructura de poliéter se trata de unos poli(óxido de etileno)-poliéteres puros o de unos poli(óxido de alquileo)-poliéteres mixtos, cuyas unidades de óxido de alquileo se componen en por lo menos 30 % en moles, de manera preferida en por lo menos 40 % en moles de unidades de óxido de etileno.

- 5 Son muy especialmente preferidos unos poli(óxido de alquileo)-poliéteres mixtos monofuncionales, que contienen por lo menos 40 % en moles de unidades de óxido de etileno y como máximo 60 % en moles de unidades de óxido de propileno.

En particular, en el caso de la utilización de un agente de hidrofiliación que contiene grupos iónicos se debe de comprobar su influencia sobre el efecto del catalizador D). Por este motivo, cuando los poliisocianatos deben de ser hidrofiliados en general, se prefieren unos agentes de hidrofiliación no iónicos.

Por ejemplo unos apropiados compuestos del componente B), que se pueden emplear a solas o en una mezcla, son un (met)acrilato de 2-hidroxietilo, un mono(met)acrilato de poli(óxido de etileno) (p.ej. una mezcla de PEA6 y PEM6; de Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido), un mono(met)acrilato de poli(óxido de propileno) (p.ej. PPA6, PPM5S; de Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido), un mono(met)acrilato de poli(óxido de alquileo) (p.ej. PEM63P, de Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido), unos mono(met)acrilatos de poli-(ε-caprolactona) tales como p.ej. (el Tone M100®; de Dow, Schwalbach, Alemania), un (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, un (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, un (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetil-propilo, los mono- di- o, siempre que sean posibles, acrilatos de más alto grado con funcionalidad de hidroxilo tales como p.ej. un di-(met)acrilato de glicerol, un di-(met)acrilato de trimetilolpropano, un tri-(met)acrilato de pentaeritritol o un penta-(met)acrilato de di-pentaeritritol, que son accesibles eventualmente en forma de una mezcla que resulta a escala técnica, por medio de una conversión química de unos alcoholes plurivalentes eventualmente alcoxilados, tales como el trimetilolpropano, el glicerol, el pentaeritritol y el di-pentaeritritol.

Asimismo son apropiados como una parte componente de B) también unos alcoholes, que se obtienen a partir de la reacción de unos ácidos que contienen enlaces dobles con unos compuestos epoxídicos que eventualmente contienen enlaces dobles, así p.ej. los productos de reacción de un ácido (met)acrílico con un (met)acrilato de glicidilo o el éter diglicídico de bisfenol-A.

Además de ello se pueden emplear asimismo unos alcoholes insaturados, que se obtienen a partir de la reacción de unos anhídridos de ácidos eventualmente insaturados con unos compuestos hidroxílicos y epoxídicos que eventualmente contienen grupos de acrilato. Por ejemplo éstos son los productos de reacción del anhídrido del ácido maleico con un (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo y un (met)acrilato de glicidilo.

Unos compuestos especialmente preferidos del componente B) son el acrilato de 2-hidroxi-etilo, el acrilato de 2-hidroxi-propilo, el acrilato de 4-hidroxi-butilo, el Tone M100® (de Dow, Schwalbach, Alemania), un mono(met)acrilato de poli(óxido de etileno) (p.ej. una mezcla de PEA6 y PEM6; de Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido), un mono(met)acrilato de poli(óxido de propileno) (p.ej. PPA6, PPM5S; de Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido) así como los productos de reacción del ácido acrílico con el metacrilato de glicidilo.

El componente C) contiene uno o varios compuestos que contienen grupos hidroxilo saturados que son diferentes de B), teniendo por lo menos uno de estos compuestos una funcionalidad de OH de ≥ 2 . Los compuestos pueden ser monoméricos y/o poliméricos.

Son apropiados unos mono-, di- o polioles de bajo peso molecular, es decir unos monoalcoholes, dioles o polioles alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos de cadenas cortas, es decir que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, Unos ejemplos de los monoalcoholes son el metanol, el etanol, los propanoles, butanoles, pentanoles isómeros y por lo demás un diacetona-alcohol, unos alcoholes grasos o alcoholes fluorados, tales como los que son obtenibles p.ej. bajo el nombre Zonyl® de la entidad DuPont. Unos ejemplos de dioles son el etilenglicol, el di(etilenglicol), el tri(etilenglicol), el tetra(etilenglicol), el di(propilenglicol), el tri(propilenglicol), el 1,2-propanodiol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el neopentilglicol, el 2-etil-2-butil-propanodiol, el trimetilpentanodiol, unos dietiloctanodioles isómeros de posición, el 1,3-butilenglicol, el ciclohexanodiol, el 1,4-ciclohexanodimetanol, el 1,6-hexanodiol, los 1,2- y 1,4-ciclohexanodioles, un bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxi-ciclohexil)propano) y el éster 2,2-dimetil-3-hidroxi-propílico del ácido (2,2-dimetil-3-hidroxi-propiónico). Unos ejemplos de trioles apropiados son el trimetiloletano, el trimetilolpropano o el glicerol. Unos ejemplos de polioles apropiados son el di-trimetilolpropano, el pentaeritritol, el di(pentaeritritol) y el sorbitol. Se prefieren los alcoholes 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol y trimetilolpropano.

Son apropiados también unos polioles de más alto peso molecular, tales como unos poliéster-polioles, unos poliéter-polioles, unos (co)polímeros de (met)acrilatos con funcionalidad de hidroxilo, unos poliuretanos con funcionalidad de hidroxilo o unos correspondientes híbridos (compárese la cita de Römpf Lexikon Chemie, páginas 465-466, 10ª edición de 1998, editorial Georg Thieme, Stuttgart).

En el caso de la preparación de los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo pueden pasar a usarse en particular 6 conjuntos de componentes monoméricos:

- 5 1. Unos (ciclo)alcanodiolos tales como unos alcoholes divalentes con grupos hidroxilo unidos con radicales (ciclo)alifáticos), tales como los compuestos que ya se han mencionado con anterioridad como dioles de bajo peso molecular, y por lo demás unos polietilen-, polipropilen- o polibutilenglicoles con un peso molecular de 200 a 4.000, de manera preferida de 300 a 2.000, de manera especialmente preferida de 450 a 1.200. Unos productos de reacción de los dioles precedentemente mencionados con la ϵ -caprolactona o con otras lactonas pueden pasar a emplearse asimismo como dioles.
- 10 2. Unos alcoholes de valencia tres y más alta situados en el intervalo de pesos moleculares de 92 a 254, tales como p.ej. el glicerol, el trimetilolpropano, el pentaeritritol, di-pentaeritritol y el sorbitol, unos poliéteres que comienzan con estos alcoholes, tales como p.ej. el producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano con 4 moles de óxido de etileno, o por reacción con unos alcoholes que se obtienen con la ϵ -caprolactona u otras lactonas.
- 15 3. Unos monoalcoholes tales como p.ej. el etanol, los 1- y 2-propanoles, los 1- y 2-butanoles, el 1-hexanol, el 2-etil-hexanol, el ciclohexanol y el alcohol bencílico.
- 20 4. Unos ácidos dicarboxílicos situados en el intervalo de pesos moleculares de 104 a 600 y/o los anhídridos de éstos, tales como p.ej. el ácido ftálico, el anhídrido del ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tetrahidroftálico, el anhídrido del ácido tetrahidroftálico, el ácido hexahidroftálico, el anhídrido del ácido hexahidroftálico, el ácido ciclohexanodicarboxílico, el anhídrido del ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido malónico, el ácido succínico, el anhídrido del ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido sebácico, el ácido dodecanodioico y unos ácidos grasos dímeros hidrogenados.
- 25 5. Unos ácidos carboxílicos de funcionalidad más alta o respectivamente sus anhídridos tales como p.ej. el ácido trimelítico y el anhídrido del ácido trimelítico.
6. Unos ácidos monocarboxílicos tales como p.ej. el ácido benzoico, el ácido ciclohexanocarboxílico, el ácido 2-etil-hexanoico, el ácido caproico, el ácido caprílico, el ácido cáprico, el ácido láurico, y unos ácidos grasos naturales y sintéticos.

Unos apropiados poliésteres con un contenido de grupos hidroxilo contienen el producto de reacción de por lo menos un componente del conjunto 1 ó 2 con por lo menos un componente del conjunto 4 o 5. Alternativamente, se pueden utilizar también los productos de reacción de unos alcoholes con unas lactonas, que más arriba se han descrito. Los poliésteres con un contenido de grupos hidroxilo tienen unos pesos moleculares medios numéricos de 500 a 10.000, de manera preferida de 800 a 3.000 g/mol y un contenido de grupos hidroxilo de 1 a 20 y de manera preferida de 3 a 15 % en peso. Los poliésteres pueden pasar a emplearse en sustancia o disueltos en unos disolventes o diluyentes reactivos que se van a describir más abajo, que son apropiados para el procedimiento conforme al invento.

Junto a los poliéster-polioles que se han descrito son apropiados también unos compuestos dendrímeros o hiperramificados tal como por ejemplo los que son obtenibles a partir de un pentaeritritol etoxilado y del ácido dimetilolpropiónico.

Unos apropiados policarbonato-polioles son obtenibles por ejemplo mediante una reacción de los alcoholes precedentemente mencionados en el caso de los poliéster-polioles, con unos carbonatos orgánicos, tales como p.ej. el carbonato de difenilo, de dimetilo o de dietilo, de acuerdo con unos métodos conocidos. Ellos tienen usualmente unos pesos moleculares medios numéricos de 500 a 5.000, de manera preferida de 750 a 2500 g/mol y unas funcionalidades de hidroxilo de 1,5 a 3.

Unos poliéteres apropiados son, por ejemplo, aquellos óxidos de alquileo-poliéteres que comienzan con los mono-, di- o polioles de bajo peso molecular que más arriba se han mencionado. Por lo demás, se trata de unos poliéteres que son obtenibles mediante una polimerización del tetrahydrofurano. Los poliéteres tienen unos pesos moleculares medios numéricos de 400 a 13.000, de manera preferida de 400 a 2.500, en particular de 500 a 1.200 g/mol y un contenido de grupos hidroxilo de 1 a 25, de manera preferida de 3 a 15 % en peso.

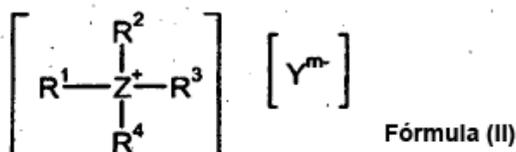
Unos (co)polímeros de (met)acrilatos se describen detalladamente en el documento de solicitud de patente internacional WO 03/000812 en las páginas 8 a 16, y se remite a unos apropiados procedimientos de preparación, siendo apropiados conforme al invento solamente los (co)polímeros de (met)acrilatos que tienen por lo menos un grupo hidroxilo. Los (co)polímeros de (met)acrilatos tienen de manera preferida unos pesos moleculares medios

numéricos de 500 a 10.000, en particular de 1.000 a 5.000 y un contenido de grupos hidroxilo de 1 a 20, en particular de 3 a 15 % en peso.

Son especialmente preferidos unos di- o trioles monómeros así como unos poliéteres y unas polilactonas que se derivan de ellos, que tienen un peso molecular medio situado por debajo de 1.000 g/mol.

- 5 Como compuestos del componente catalizador D), junto a las sales de amonio o fosfonio de ácidos carboxílicos alifáticos que se han de utilizar conforme al invento, se pueden utilizar como catalizadores fundamentalmente también los compuestos de por sí conocidos por un experto en la especialidad que están destinados a realizar la catálisis de la reacción de unos grupos de isocianato con unos grupos que son reactivos con isocianatos, individualmente o en forma de unas mezclas arbitrarias entre ellos.
- 10 A modo de ejemplo, se han de mencionar en el presente caso unas aminas terciarias tales como la trietilamina, la piridina, la metil-piridina, la bencil-dimetilamina, la N,N-endoetilen-piperazina, la N-metil-piperidina, la pentametil-dietilen-triamina, el N,N-dimetilamino-ciclohexano, la N,N'-dimetil-piperazina, el 1,4-diaza-biciclo[2.2.2]octano (DABCO) o unas sales metálicas tales como el cloruro de hierro(III), el octoato de estaño(II), el etil-caproato de estaño(II), el palmitato de estaño(II), el dilaurato de dibutil-estaño(IV), el diacetato de dibutil-estaño(IV) y el glicolato de molibdeno, o unas mezclas arbitrarias de estos catalizadores.
- 15

Como las sales de amonio o fosfonio de unos ácidos carboxílicos alifáticos o cicloalifáticos del componente D) se emplean de manera preferida unos compuestos tetrasustituídos de la fórmula general (II)

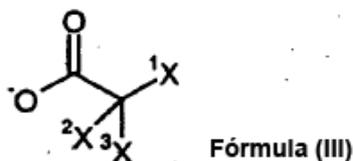


en la que

- 20 Z representa nitrógeno o fósforo,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 independientemente unos de otros, son hidrógeno o unos radicales alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos con hasta 24 átomos de carbono, iguales o diferentes, y

Y es un radical de carboxilato de la fórmula general (III)



- 25 en la que

X^1 , X^2 , X^3 independientemente unos de otros, son unos sustituyentes que se seleccionan entre el conjunto que se compone de los grupos de hidrógeno, halógeno, ciano, hidroxilo, amido, éter, éster, tioéter, cetona, aldehído y carboxilato, así como unos radicales alifáticos o cicloalifáticos con hasta 24 átomos de carbono, que eventualmente son partes de unos sistemas cíclicos o policíclicos.

- 30 Como sales de amonio o fosfonio tetrasustituídas de ácidos carboxílicos alifáticos o cicloalifáticos de la fórmula (II) se emplean de manera especialmente preferida unos carboxilatos de tetraalquil-amonio que se basan de manera preferida en unos ácidos carboxílicos alifáticos con radicales alquilo ramificados, sin otros grupos funcionales.

- 35 Son muy especialmente preferidos el 2-etil-hexanoato de tetrabutil-amonio, el pivalato de tetrabutil-amonio, el 2-etil-hexanoato de colina, el pivalato de colina, el 2-etil-hexanoato de metil-colina y/o el pivalato de metil-colina, cuya preparación se describe en el documento US 5.691.440.

En una forma preferida de realización del invento, se utilizan en D) exclusivamente unos carboxilatos del tipo precedentemente mencionado como el único compuesto del componente D).

También es posible llevar a los catalizadores D), según unos métodos conocidos por un experto en la especialidad, sobre unos materiales de soporte, y utilizarlos como catalizadores heterogéneos.

- 5 Los compuestos del componente catalizador D) se pueden disolver de manera ventajosa en uno de los componentes que participan en el procedimiento o en una parte de los mismos. En particular, los carboxilatos que se han de emplear conforme al invento se disuelven muy bien en los acrilatos de hidroxialquilo polares, de manera tal que el componente D) disuelto en pequeñas cantidades de B) se puede dosificar en estado líquido como una solución concentrada.
- 10 En el procedimiento conforme al invento el componente catalizador D) se emplea típicamente en unas proporciones de 0,001 a 5,0 % en peso, de manera preferida de 0,01 a 2,0 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,05 a 1,0 % en peso, referidas al contenido de materiales sólidos del producto del procedimiento.

Como partes componentes del componente E) se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento, por ejemplo, unos disolventes o diluyentes reactivos.

- 15 Unos apropiados disolventes son inertes frente a los grupos funcionales presentes del producto de procedimiento desde el momento en el que se efectúa la adición hasta el final del procedimiento. Son apropiados p.ej. unos disolventes que se utilizan en la técnica de los barnices, tales como hidrocarburos, cetonas y ésteres, p.ej. el tolueno, el xileno, el isooctano, la acetona, la butanona, la metil-isobutil-cetona, el acetato de etilo, el acetato de butilo, el tetrahidrofurano, la N-metil-pirrolidona, la dimetilacetamida, y la dimetilformamida, no añadiéndose sin embargo de manera preferida ningún disolvente.
- 20

- Como diluyentes reactivos se pueden utilizar conjuntamente unos compuestos, que asimismo se (co)polimerizan al realizar el endurecimiento con rayos UV y por consiguiente se incorporan conjuntamente en la red polimérica. Si éstos ya han sido puestos en contacto con los compuestos A) que contienen grupos NCO, entonces ellos deben de ser inertes frente a los grupos NCO. Si ellos se añaden tan solo después de la reacción de A) con B), entonces no es válida esta restricción. Unos diluyentes reactivos se describen ejemplarmente a modo de ejemplo en la cita de P. K. T. Oldring (coordinador de edición), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints [Química y tecnología de formulaciones endurecibles por UV & EB para revestimientos, tintas y pinturas], volumen 2, 1991, SITA Technology, Londres, páginas 237 - 285. Estos pueden ser unos ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico, de manera preferida del ácido acrílico, con unos alcoholes mono- o multifuncionales. Como alcoholes son apropiados por ejemplo los butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanoles isómeros, y por lo demás unos alcoholes cicloalifáticos tales como isobornol, ciclohexanol y unos ciclohexanoles alquilados, dicitlopentanol, unos alcoholes arilalifáticos tales como el fenoxietanol y el nonilfeniletanol, así como los alcoholes tetrahidrofurfurílicos. Por lo demás, se pueden utilizar también unos derivados alcoxilados de estos alcoholes. Unos preferidos alcoholes divalentes son, por ejemplo, unos alcoholes tales como el etilenglicol, el propanodiol-1,2, el propanodiol-1,3, el di(etilenglicol), el di(propilenglicol), los butanodiolos isómeros, el neopentilglicol, el hexanodiol-1,6, el 2-etil-hexanodiol y el tri(propilenglicol) o también los derivados alcoxilados de estos alcoholes. Unos preferidos alcoholes divalentes son el hexanodiol-1,6, el di(propilenglicol) y el tri(propilenglicol). Unos apropiados alcoholes trivalentes son el glicerol o el trimetilolpropano o sus derivados alcoxilados. Unos alcoholes tetravalentes son el pentaeritritol o sus derivados alcoxilados.
- 25
- 30
- 35

- 40 Los agentes aglutinantes conformes al invento deben de ser estabilizados para evitar una polimerización prematura. Por lo tanto, se añaden antes y/o durante la reacción de manera preferida unos estabilizadores fenólicos como una parte constituyente del componente E), los cuales inhiben la polimerización. En este caso se utilizan unos fenoles tales como el para-metoxifenol, la 2,5-di-terc.-butil-hidroquinona o el 2,6-di-terc.-butil-4-metil-fenol. Son apropiados para la estabilización también unos compuestos N-oxílicos tales como p.ej. el N-óxido de 2,2,6,6-tetrametil-piperidina (TEMPO) o sus derivados. Asimismo, los estabilizadores se pueden incorporar conjuntamente también por vía química en el agente aglutinante, en tal caso son apropiados unos compuestos de las clases más arriba mencionadas en particular cuando ellos llevan todavía otros grupos de alcoholes alifáticos libres u otros grupos amino primarios o secundarios y por consiguiente pueden ser unidos químicamente a través de grupos de uretano o de urea con unos compuestos del componente A). Para esto son especialmente apropiados los N-óxidos de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidina. Son preferidos unos estabilizadores fenólicos en particular el para-metoxifenol y/o el 2,6-di-terc.-butil-4-metil-fenol.
- 45
- 50

- Otros agentes estabilizadores tales como p.ej. los compuestos de la clase de los HALS (HALS = hindered amine light stabilizers = estabilizadores frente a la luz constituidos a base de aminas impedidas) se emplean por el contrario de manera menos preferida en E), puesto que ellos, tal como es sabido, no hacen posible ninguna estabilización tan efectiva y más bien pueden conducir a una "lenta" polimerización por radicales de grupos insaturados.
- 55

Para la estabilización de la mezcla de reacción, en particular de los grupos insaturados, contra una polimerización prematura, un gas que contiene oxígeno, de manera preferida el aire, se puede conducir dentro y/o sobre la mezcla de reacción. Es preferido que el gas posea una proporción de humedad lo más pequeña que sea posible, con el fin de impedir una reacción secundaria en el caso de la presencia de grupos de isocianato.

- 5 Por regla general, durante la producción de los agentes aglutinantes conformes al invento se añade un agente estabilizador y finalmente, con el fin de conseguir una estabilidad a largo plazo, se estabiliza posteriormente de nuevo con un agente estabilizador fenólico y el producto de reacción se satura eventualmente con aire.

10 En el procedimiento conforme al invento el componente estabilizador se emplea típicamente en unas proporciones de 0,001 a 5,0 % en peso, de manera preferida de 0,01 a 2,0 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,05 a 1,0 % en peso, referidas al contenido de materiales sólidos del producto del procedimiento.

El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en el orden de sucesión en el que en primer lugar se lleva a cabo la reacción de A) con B) hasta la conversión química completa de los grupos NCO. El producto intermedio resultante puede eventualmente ser almacenado y/o transportado. Sigue luego la reacción de los grupos de uretdiona con el componente C).

- 15 La relación entre los grupos NCO en A) y los grupos que son reactivos con NCO en B) es de 1:1 hasta 1:1,5, de manera preferida de 1:1 hasta 1:1,2, en particular de 1:1. La relación de los grupos de uretdiona en A) a los grupos hidroxilo en C) es de 1:0,4 hasta 1:6, de manera preferida de 1:0,9 hasta 1:4, en particular de 1:0,9 hasta 1:2. Es esencial adicionalmente el hecho de que la suma de los grupos NCO y de los grupos de uretdiona en A) ha de sobrepasar a la de los grupos que son reactivos con grupos NCO y con grupos de uretdiona en B).

- 20 Según sean las relaciones escogidas, se obtienen unos productos del procedimiento que o bien están libres de grupos hidroxilo o todavía contienen grupos hidroxilo. De manera preferida éstos, junto a los grupos que se endurecen por radiaciones, también tienen unas funciones que son reactivas con NCO.

El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo de manera preferida a unas temperaturas de 20 a 130°C, de manera especialmente preferida de 40 a 90°C.

- 25 La viscosidad de los agentes aglutinantes obtenibles conforme al invento depende en particular de la funcionalidad, del peso molecular y de la naturaleza química de los componentes C) utilizados así como de las relaciones estequiométricas utilizadas. Si, por ejemplo, se utilizan los di- o trioles monoméricos preferidos, así como unos poliéteres y/o unas polilactonas que se derivan de ellos y que tienen un peso molecular medio situado por debajo de 1.000 g/mol, entonces resultan de manera preferida unos agentes aglutinantes que tienen una viscosidad situada por debajo de 100.000 mPa s a 23 °C, en particular por debajo de 75.000 mPa s a 23 °C.

30 El peso molecular medio numérico está situado de manera preferida entre 500 y 5.000, en particular entre 800 y 2.000 g/mol.

Carece de importancia que el procedimiento conforme al invento se lleve a cabo de una manera continua, p.ej. en un mezclador estático, o de una manera discontinua, p.ej. en un reactor con sistema de agitación.

- 35 De manera preferida, el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en un reactor con sistema de agitación, siendo arbitrario el orden de sucesión de las adiciones de los componentes A) y B) en la primera etapa del procedimiento y del producto intermedio AB) y C) en la segunda etapa del procedimiento. La adición de los agentes estabilizadores que están contenidos en E) se efectúa de manera preferida antes de que el componente B) sea sometido a una carga térmica. Las otras partes del componente E) pueden ser añadidas en un momento arbitrario.
- 40 Los compuestos de zinc de D) se añaden de manera preferida tan sólo después de la preparación del producto intermedio AB).

45 La evolución de la reacción puede ser vigilada mediante unos apropiados aparatos de medición que están instalados dentro del recipiente de reacción y/o con ayuda de unos análisis realizados en muestras extraídas. Unos procedimientos apropiados son conocidos por un experto en la especialidad. Se trata, por ejemplo, de unas mediciones de la viscosidad, y de unas mediciones del índice de refracción, del contenido de OH, de una cromatografía de gases (CG), de una espectroscopia por resonancia magnética nuclear (RMN), de una espectroscopia de infrarrojos (IR) y de una espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIR). Es preferido el control por IR en cuanto a grupos NCO libres eventualmente presentes (para grupos NCO alifáticos, una banda a partir de aproximadamente $\nu = 2.272 \text{ cm}^{-1}$) así como en particular en cuanto a grupos de uretdiona (p.ej. una banda para uretdionas constituidas sobre la base de hexametileno diisocianato en $\nu = 1.761 \text{ cm}^{-1}$) y unas investigaciones por GC en cuanto a compuestos no convertidos químicamente procedentes de B) y C). Es posible no llevar a cabo totalmente la reacción de los grupos de uretdiona con los grupos hidroxilo, sino interrumpirla al alcanzarse un grado de conversión determinado. Otra reacción (lenta) puede ser reprimida entonces mediante una adición de unos

- 50

agentes de carácter ácido, tal como los que son conocidos por un experto en la especialidad por ejemplo para la estabilización de grupos de isocianato. En particular, entran en consideración unos ácidos o unos derivados de ácidos, p.ej. el cloruro de benzoilo, el cloruro de ftaloilo, el ácido fosfinoso, el ácido fosfonoso y/o el ácido fosforoso, el ácido fosfínico, el ácido fosfónico y/o el ácido fosfórico así como los ésteres de carácter ácido de los 6 tipos de ácidos que se han mencionado en último término, el ácido sulfúrico y sus ésteres de carácter ácido y/o unos ácidos sulfónicos.

Los agentes aglutinantes conformes al invento se pueden utilizar para la producción de revestimientos y barnices así como de pegamentos, tintas de impresión, resinas para moldeo por colada, masas dentales, aprestos, fotorreservas, sistemas de litografía estérea, resinas para materiales compuestos y masas de estanqueidad. En el caso del pegamiento o la hermetización es sin embargo una condición previa el que, en el caso de un endurecimiento por rayos UV, por lo menos uno de los dos substratos que se han de pegar o hermetizar entre sí ha de ser permeable para una radiación de UV, es decir que por regla general ha de ser transparente. En el caso de la radiación electrónica hay que prestar atención a que se presente una suficiente permeabilidad para los electrones. Es preferida la utilización en barnices y revestimientos.

Otro objeto del invento son unos agentes de revestimiento que contienen

- a) uno o varios agentes aglutinantes obtenibles conforme al invento,
- b) eventualmente uno o varios poliisocianatos con grupos de isocianato libres o bloqueados, que eventualmente contienen unos grupos que reaccionan mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica,
- c) eventualmente otros compuestos que son diferentes de los del apartado a), que contienen unos grupos que reaccionan mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica y eventualmente unos grupos que son reactivos con grupos NCO,
- d) eventualmente uno o varios compuestos que reaccionan con isocianatos, que contienen hidrógeno activo, los cuales están libres de grupos que reaccionen mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica,
- e) unos agentes iniciadores,
- f) eventualmente unas sustancias auxiliares y aditivas.

Los poliisocianatos b) son unos di- o poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos. Se pueden emplear también unas mezclas de tales di- o poliisocianatos. Unos ejemplos de apropiados di- o poliisocianatos son el butilen-diisocianato, el hexametilen-diisocianato (HDI), el isoforona-diisocianato (IPDI), los 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilen-diisocianatos, los bis(4,4'-isocianato-ciclohexil)metanos isómeros o sus mezclas que tienen un contenido arbitrario de isómeros, el isocianatometil-1,8-octano-diisocianato, el 1,4-ciclohexilen-diisocianato, los ciclohexano-dimetilen-diisocianatos isómeros, el 1,4-fenilen-diisocianato, los 2,4- y/o 2,6-toluilen-diisocianatos, el 1,5-naftilen-diisocianato, el 2,4'- o 4,4'-difenilmetano-diisocianato, el trifenilmetano-4,4',4"-trisisocianato y sus derivados con una estructura de uretano, urea, carbodiimida, acilurea, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazinatriona, uretdiona, iminoxadiazinadiona y unas mezclas de los mismos. Se prefieren unos poliisocianatos que están constituidos sobre la base de unos diisocianatos oligomerizados y/o derivatizados que habían sido liberados de un diisocianato en exceso mediante unos procedimientos apropiados, en particular sobre la base del hexametilen-diisocianato, del isoforona-diisocianato y de los bis(4,4'-isocianato-ciclohexil)metano isómeros así como de sus mezclas. Son especialmente preferidos los isocianuratos oligoméricos y las iminoxadiazinadionas del HDI y sus mezclas así como los isocianuratos oligoméricos del IPDI.

Eventualmente también es posible emplear los isocianatos antes mencionados en una forma bloqueada con los compuestos que son conocidos por un experto en la especialidad a partir de la tecnología de los revestimientos. Como ejemplos de agentes de bloqueo se han de mencionar: unos alcoholes, unas lactamas, unas oximas, unos ésteres del ácido malónico, unos acetoacetatos de alquilo, unos triazoles, unos fenoles, unos imidazoles, unos pirazoles así como unas aminas, tales como p.ej. la oxima de butanona, la diisopropilamina, el 1,2,4-triazol, el dimetil-1,2,4-triazol, el imidazol, el éster dietílico del ácido malónico, un éster de ácido acetoacético, la oxima de acetona, el 3,5-dimetil-pirazol, la ϵ -caprolactama, la N -terc.-butil-bencilamina, el éster carboxietílico de ciclopentanona o unas mezclas arbitrarias de estos agentes de bloqueo.

Los poliisocianatos b) pueden contener eventualmente uno o varios grupos funcionales, que reaccionan mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica. Estos grupos se pueden preparar de acuerdo con unos métodos de por sí conocidos mediante la reacción de los compuestos insaturados y que son reactivos con isocianatos, que se han mencionado dentro del apartado B), inclusive los intervalos preferidos con unos poliisocianatos saturados. Tales uretano-acrilatos que contienen NCO son obtenibles comercialmente de la entidad Bayer AG, de Leverkusen, DE como Roskydal® UA VP LS 2337, Roskydal® UA VP LS 2396 o Roskydal® UA XP 2510.

Como compuestos del componente c) se pueden emplear unos polímeros tales como unos poliácridatos, poliuretanos, polisiloxanos, poliésteres, policarbonatos o poliéteres, que contienen unos grupos que reaccionan

mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados por acción de una radiación actínica. Tales grupos son unos derivados de ácidos carboxílicos insaturados en α,β tales como unos/as acrilatos, metacrilatos, maleatos, fumaratos, maleimidados, acrilamidados y además éteres vinílicos, éteres propenílicos, éteres alílicos y unos compuestos contienen unidades de dicitropentadienilo. Son preferidos unos acrilatos y metacrilatos.

5 Unos ejemplos contienen los diluyentes reactivos que son conocidos en la tecnología del endurecimiento por radiaciones y que se han descrito a modo de ejemplos dentro del apartado E) (compárese Römpp Lexikon Chemie, página 491, 10ª edición de 1998, editorial Georg Thieme, Stuttgart) o los agentes aglutinantes conocidos en la tecnología del endurecimiento por radiaciones tales como unos poliéter-acrilatos, poliéster-acrilatos, uretano-acrilatos, epoxi-acrilatos, melamina-acrilatos, silicona-acrilatos, policarbonato-acrilatos y poliácridatos acrilados que
10 eventualmente contienen grupos que son reactivos con isocianatos, en particular grupos hidroxilo.

Unos apropiados compuestos d) son por ejemplo los compuestos monómeros o polímeros con funcionalidad de hidroxilo que se han descrito dentro del apartado C) y adicionalmente también agua, que eventualmente es puesta en contacto con los demás componentes también en forma de humedad del aire tan sólo después de la operación de revestimiento. Por lo demás se pueden utilizar unos compuestos con funcionalidad de NH tales como unos
15 poliéteres, poliaminas y asparaginas terminados con aminas.

Como agentes iniciadores del componente e) para una polimerización por radicales pueden pasar a emplearse unos agentes iniciadores que son activables por radiaciones y/o térmicamente. Son preferidos en este contexto unos agentes fotoiniciadores que son activados por una luz UV (ultravioleta) o visible. Los agentes fotoiniciadores son unos compuestos de por sí conocidos, distribuidos comercialmente, estableciéndose diferencia entre los agentes
20 iniciadores unimoleculares (del tipo I) y los bimoleculares (del tipo II). Unos apropiados sistemas (del tipo I) son unos compuestos cetónicos aromáticos, p.ej. unas benzofenonas en combinación con aminas terciarias, unas alquil-benzofenonas, la 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michlers), la antrona y unas benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. Por lo demás son apropiados unos agentes iniciadores (del tipo II) tales como la benzoína y sus derivados, los cetales de benzil, unos óxidos de acil-fosfinas, p.ej. el óxido de 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina, unos óxidos de bisacil-fosfinas, unos ésteres del ácido fenilgloxílico, la canfoquinona,
25 así como unas α -aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxi-acetofenonas y α -hidroxialquilfenonas.

Los agentes iniciadores, que se emplean en unas proporciones comprendidas entre 0,1 y 10 % en peso, de manera preferida entre 0,1 y 5 % en peso, referidas al peso del agente aglutinante para barniz, se pueden utilizar como una sustancia individual o, a causa de unos efectos sinérgicos ventajosos frecuentes, también en combinación unos con
30 otros.

Si se utilizan rayos electrónicos en lugar de una radiación de UV, entonces no se necesita ningún agente fotoiniciador. La radiación electrónica es producida, tal como es conocido por un experto en la especialidad, mediante una emisión térmica y es acelerada a través de una diferencia de potencial. Los electrones ricos en energía penetran luego a través de una lámina de titanio y son dirigidos hacia los agentes aglutinantes que se han
35 de endurecer. Los principios generales del endurecimiento por rayos electrónicos son descritos con detalle en "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints", volumen 1, P K T Oldring (coordinador de edición) SITA Technology, Londres, Inglaterra, páginas 101-157, 1991.

En el caso de un endurecimiento térmico de los enlaces dobles activados, éste puede efectuarse también mediando adición de unos agentes formadores de radicales que se descomponen térmicamente. Son apropiados, como es
40 conocido por un experto en la especialidad, p.ej. unos compuestos peroxidicos tales como unos dialcoxicarbonatos tales como p.ej. el peroxidicarbonato de bis(4-terc.-butil-ciclohexilo), unos peróxidos de dialquilo tales como p.ej. el peróxido de dilaurilo, unos perésteres de ácidos aromáticos o alifáticos tales como p.ej. el perbenzoato de terc.-butilo o el peroxi 2-etil-hexanoato de terc.-amilo, unos peróxidos inorgánicos tales como el peroxidisulfato de amonio, el peroxidisulfato de potasio, unos peróxidos orgánicos tales como p.ej. el 2,2-bis(terc.-butil-peroxi)butano, el peróxido
45 de dicumilo, el hidroperóxido de terc.-butilo y también unos compuestos azoicos tales como p.ej. 2,2'-azo-bis[N-(2-propenil)-2-metil-propionamidas], 1-[(ciano-1-metil-etil)azo]formamidas, 2,2'-azo-bis(N-butyl-2-metil-propionamidas), 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metil-propionamidas), 2,2'-azo-bis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamidas}, 2,2'-azo-bis-{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamidas} así como 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamidas. Son posibles también unos 1,2-difenil-etanos sustituidos en alto grado (benzopinacoles), tales como
50 p.ej. el 3,4-dimetil-3,4-difenil-hexano, el 1,1,2,2-tetrafenil-etanodiol-1,2 o también sus derivados sililados.

También es posible utilizar una combinación de unos agentes iniciadores que son activables por luz UV y térmicamente.

A las sustancias auxiliares y/o aditivas del componente f) pertenecen unos disolventes del tipo precedentemente mencionado dentro de E).

55 Por lo demás, pueden estar contenidos en f), con el fin de elevar la estabilidad frente a las condiciones climáticas de la capa de barniz endurecida también unos agentes absorbentes de rayos UV y/o unos agentes estabilizadores del tipo de HALS. Se prefiere la combinación. Los primeros deben tener una región de absorción de como máximo 390

nm tales como unos tipos de trifenil-triazinas (p.ej. Tinuvin® 400 (de Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania)), unos benzotriazoles tales como Tinuvin® 622 (de Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania) o unas dianilidas del ácido oxálico (p.ej. Sanduvor® 3206 (de Clariant, Muttenz, Suiza)) y se añaden en una proporción de 0,5 a 3,5 % en peso referida a la resina sólida. Unos apropiados agentes estabilizadores del tipo de HALS son obtenibles comercialmente (Tinuvin® 292 o Tinuvin® 123 (de Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania) o Sanduvor® 3258 (de Clariant, Muttenz, Suiza). Unas proporciones preferidas son las de 0,5 a 2,5 % en peso, referidas a la resina sólida.

Asimismo, en f) pueden estar contenidos unos pigmentos, unos colorantes, unos materiales de carga y unos aditivos de igualación y de desaireación.

Además de esto, siempre que sea necesario pueden estar contenidos en f) los catalizadores que son conocidos a partir de la química de los poliuretanos con el fin de acelerar la reacción entre NCO y OH. Son éstos, p.ej. unas sales de estaño o zinc o unos compuestos orgánicos de estaño, unos jabones de estaño y/o de zinc tales como p.ej. el octoato de estaño, el dilaurato de dibutil-estaño, el óxido de dibutil-estaño, unas aminas terciarias tales como p.ej. el diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO), o unos compuestos de bismuto, zirconio o molibdeno.

La aplicación de los agentes de revestimiento conformes al invento sobre el material que ha de ser revestido se efectúa con los métodos usuales y conocidos en la tecnología de los revestimientos tales como los de inyección, aplicación con rasqueta, aplicación con rodillos, colada, inmersión, centrifugación, estucado o atomización o por técnicas de impresión tales como las de impresión por serigrafía, huecograbado, flexografía y offset así como por métodos de transferencia.

Unos substratos apropiados son, por ejemplo, madera, un metal, en particular también un metal tal como se utiliza en los usos de los denominados barnizados de alambres, bobinas, botes o recipientes, y además un material sintético también en forma de láminas, en particular los 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 (que son unas denominaciones abreviadas según la norma DIN 7728T1), papel, cuero, materiales textiles, fieltro, vidrio, madera, materiales de madera, corcho, unos substratos aglutinados inorgánicamente tales como planchas de madera y fibrocemento, grupos constructivos electrónicos o subsuelos y fondos minerales. Se pueden barnizar también unos substratos, que se componen de varios diferentes de entre los materiales antes mencionados o unos substratos ya revestidos tales como vehículos automóviles, aviones o barcos así como sus partes y piezas, en particular carrocerías o partes de construcciones suplementarias. También es posible aplicar los agentes de revestimiento solamente de un modo provisional sobre un substrato, luego endurecerlos parcial o completamente y eventualmente desprenderlos de nuevo, con el fin de producir p.ej. unas láminas.

Para el endurecimiento total los disolventes contenidos pueden ser eliminados total o parcialmente mediante una ventilación.

A continuación o de manera simultánea el o los procesos de endurecimiento térmicos y fotoquímicos que son eventualmente necesarios se pueden llevar a cabo de un modo consecutivo o simultáneo.

En el caso de que sea necesario, el endurecimiento térmico se puede llevar a cabo a la temperatura ambiente pero también a una temperatura elevada, por ejemplo a 40 hasta 160°C, de manera preferida a 60 hasta 130°C, de manera especialmente preferida a 80 hasta 110°C.

En el caso de la utilización de unos agentes fotoiniciadores en e) el endurecimiento por radiaciones se efectúa de manera preferida mediante la acción de una radiación rica en energía, es decir una radiación de UV o una luz diurna, p.ej. una luz con la longitud de onda de 200 a 700 nm. Como fuentes de radiaciones para la luz o la luz UV sirven por ejemplo unas lámparas de vapor de mercurio de presión alta o mediana, pudiendo el vapor de mercurio ser modificado por dopaje con otros elementos tales como galio o hierro. Son posibles asimismo unos sistemas de rayos láser, lámparas pulsadas (que son conocidas bajo la denominación de radiadores de luz relámpago de UV), lámparas halógenas o radiadores exímeros. Los radiadores pueden estar equipados de un modo condicionado por el tipo constructivo o por medio del empleo de filtros y/o reflectores especiales, de tal manera que se impide la salida de una parte del espectro de UV. Por ejemplo, p.ej. por motivos de higiene en el trabajo, se puede separar por filtración la radiación asociada con UV-C o con UV-C y UV-B. Los radiadores pueden ser instalados de modo inmóvil en un sitio, de manera tal que el producto que se ha de irradiar es movido mediante un dispositivo mecánico frente a la fuente de radiaciones, o los radiadores pueden ser móviles y el producto que se ha de irradiar no modifica su emplazamiento al realizar el endurecimiento. La dosis de radiación en el caso de un endurecimiento por rayos UV, que es suficiente usualmente para la reticulación, está situada en el intervalo de 80 a 5.000 mJ/cm².

La irradiación se puede llevar a cabo eventualmente también mediando exclusión del oxígeno, p.ej. bajo una atmósfera de gas inerte o mediante una atmósfera que tiene un contenido reducido de oxígeno. Como gases inertes

son apropiados de manera preferida nitrógeno, dióxido de carbono, unos gases nobles o unos gases de combustión. Por lo demás, la irradiación puede efectuarse cubriendo el revestimiento con unos medios que son transparentes para la radiación. Unos ejemplos de esto son p.ej. láminas de materiales sintéticos, vidrio o unos líquidos tales como el agua.

- 5 Según sean la dosis de radiaciones y las condiciones del endurecimiento, el tipo y la concentración del agente iniciador y eventualmente utilizado se han de hacer variar del modo conocido por un experto en la especialidad.

De manera especialmente preferida, para el endurecimiento se usan unos radiadores a alta presión de mercurio en unas instalaciones estacionarias. Los agentes fotoiniciadores se emplean entonces en unas concentraciones de 0,1 a 10 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,2 a 3,0 % en peso referidas a los materiales sólidos del revestimiento. Para el endurecimiento de estos revestimientos se utiliza de manera preferida una dosis de 200 a 3.000 mJ/cm² medida en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 600 nm.

En el caso de la utilización de unos agentes iniciadores activables térmicamente en d) por elevación de la temperatura, la energía térmica puede ser incorporada dentro del revestimiento en tal caso por radiación, conducción del calor y/o convección, pasando a emplearse usualmente los radiadores de infrarrojos, los radiadores del infrarrojo cercano y/o los hornos y las estufas que son habituales en la tecnología de los revestimientos.

Los espesores de capa aplicados (antes del endurecimiento) están situados típicamente entre 0,5 y 5.000 µm, de manera preferida entre 5 y 1.000 µm, de manera especialmente preferida entre 15 y 200 µm. En el caso de la utilización de unos disolventes, éstos son eliminados mediante los métodos habituales después de la aplicación y antes del endurecimiento.

20 **Ejemplos**

Todos los datos porcentuales se refieren a unos tantos por ciento en peso siempre y cuando que no se indique algo distinto.

La determinación de los contenidos de NCO en % se llevó a cabo después de una retrovaloración con 0,1 mol/l de ácido clorhídrico después de una reacción con butilamina, los fundamentos se dan en la norma DIN EN ISO 11909.

- 25 Las mediciones de la viscosidad se llevaron a cabo con un viscosímetro de una placa cónica (SM-KP), Viskolab LC3/ISO de la entidad Paar Physica, Ostfildern, Alemania según la norma ISO/DIS 3219:1990.

La espectroscopia por infrarrojos fue realizada en unas películas de líquido aplicadas entre unas planchas de cloruro de sodio en un aparato modelo 157 de Perkin Elmer, Überlingen, Alemania.

30 El contenido de monómeros residuales o respectivamente de componentes volátiles de la estructura se analizó mediante una GC [= cromatografía de gases] (método con tetradecano como patrón interno, temperatura del horno 110°C, temperatura del inyector 150°C, gas portador helio, aparato: 6890 N, Agilent, Waldbronn, Alemania, columna: Restek RT 50, 30 m, diámetro interno 0,32 mm espesor de película 0,25 µm).

La determinación de los materiales sólidos se efectuó de acuerdo con la norma DIN 53216/1 proyecto 4/89, norma ISO 3251.

- 35 La temperatura del medio ambiente de 23°C, que reina en el momento de la realización de los ensayos, es designada como TA (temperatura ambiente).

Desmodur® N 3400: Un poliisocianato de HDI que contiene predominantemente una estructura de uretdiona, con una viscosidad de 185 mPas/23°C, un contenido de NCO-de 21,4 %, producto comercial de la entidad Bayer AG, Leverkusen, Alemania.

- 40 **Desmorapid® Z**: Dilaurato de dibutil-estaño (DBTL), producto comercial de la entidad Bayer AG, Leverkusen, Alemania.

Darocur® 1173: Agente fotoiniciador, producto comercial de la entidad Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania.

- 45 El Ejemplo 1 describe la preparación de un apropiado carboxilato activo catalíticamente, que se emplea en los Ejemplos 3 hasta 4 conformes al invento. El Ejemplo 2 describe la preparación de un uretano-acrilato que contiene grupos de uretdiona por uretanización, que se emplea en los Ejemplos 3 hasta 4.

Ejemplo 1: 2-Etil-hexanoato de colina

En un matraz de vidrio provisto de un refrigerante de reflujo, un baño de aceite calentable, un agitador mecánico y un termómetro interno se agitaron intensamente durante 30 min a la TA 272,13 g de una solución al 40 % de hidróxido de colina y 145,73 g del ácido 2-etil-hexanoico. En un evaporador rotatorio, el agua y el metanol se separaron por destilación a 30-45°C bajo un vacío aumentado poco a poco hasta 20 mbar. El producto fue absorbido luego con n-hexano y concentrado de nuevo por evaporación en un evaporador rotatorio y secado a 0,1 mbar y 40°C durante 2 h. Se obtiene un líquido viscoso, ligeramente coloreado, cuyo espectro de 1H-RMN tiene unas relaciones equimolares de colina y de hexanoato de etilo pero solamente una débil señal en la región de los ácidos carboxílicos aromáticos.

Ejemplo 2: Uretano-acrilato que contiene grupos de uretdiona

En un matraz de tres bocas, provisto de un refrigerante de reflujo, un agitador, un embudo de goteo y una conducción para el paso de aire (0,5 l/h) se dispusieron previamente 194,90 g de Desmodur® N3400, 0,31 g de 2,6-di-terc.-butil-4-metil-fenol y 0,005 g de Desmorapid® Z a la TA y luego se calentaron a 60°C. Se añadieron gota a gota con lentitud 116,00 g de acrilato de 2-hidroxi-etilo alcanzándose una temperatura máxima de 70°C. Después de esto la mezcla de reacción se mantuvo a 70°C hasta llegar a un contenido de NCO < 0,1 %. Al enfriar, el producto se solidificó a la forma un material sólido ceroso.

Ejemplo 3: Agente aglutinante que contiene grupos de alofanato, conforme al invento

En un equipo análogo al del Ejemplo 2 se fundieron a 80°C 70,2 g del uretano-acrilato que allí estaba contenido y se reunieron con 20,0 g de acetato de butilo, 9,6 g de un poliéter iniciado con trimetilolpropano, etoxilado 4 veces en promedio (índice de hidroxilo 550, viscosidad dinámica 505 mPa·s a 23°C) así como 0,24 g del catalizador procedente del Ejemplo 1. La mezcla de reacción se agitó a 80°C hasta que en el espectro de IR a $\nu = 1.768 \text{ cm}^{-1}$ después de 3,0 h se podría detectar solamente una muy débil señal para grupos de uretdiona. Se obtuvo un producto transparente con una viscosidad de 5.000 mPa·s/23°C junto con un contenido de materiales sólidos de 81,1 % y de un contenido de NCO de 0 %.

Ejemplo 4: Agente aglutinante que contiene grupos de alofanato, conforme al invento

El Ejemplo 3 se repitió con la diferencia de que se utilizaron solamente 66,9 g del uretano-acrilato, pero se utilizaron 12,8 g del poliéter. La mezcla de reacción se agitó a 80°C, hasta que en el espectro de IR a $\nu = 1.768 \text{ cm}^{-1}$ después de 3,5 h fuese detectable solamente una muy débil señal para grupos de uretdiona. A continuación se introdujeron con agitación 0,08 g del dicloruro del ácido isoftálico y la mezcla de reacción se calentó a la TA. Se obtuvo un producto transparente con una viscosidad de 4.550 mPa·s/23°C junto con un contenido de materiales sólidos de 80,8 %, un índice de hidroxilo 33 (valor teórico 35) y un contenido de NCO de 0 %.

Ejemplos comparativos 5 y 6: Ensayo de la preparación de un agente aglutinante que contiene grupos de alofanato

Los catalizadores descritos en el documento US-A 2003 301 537 13 para la reticulación de unos barnices en polvo a base de unos agentes endurecedores que contienen grupos de uretdiona y de unos compuestos hidroxílicos polímeros sin enlaces dobles activados, se comprobaron en cuanto a su idoneidad:

Ejemplo comparativo 5: El Ejemplo 3 fue repetido, con la diferencia de que en lugar del catalizador del Ejemplo 1 ahora se utilizaron iguales cantidades molares del hidróxido de tetrabutil-amonio.

Ejemplo comparativo 6: El Ejemplo 3 fue repetido, con la diferencia de que en lugar del catalizador del Ejemplo 1 ahora se utilizaron iguales cantidades molares del fluoruro de tetrabutil-amonio.

Ejemplo (comparativo)	3	5	6
Período de tiempo de reacción después de una adición del catalizador	3,0 h	2,5 h	2,0 h
Evaluación visual	Transparente	Fuerte enturbiamiento	Fuerte enturbiamiento
Contenido de materiales sólidos [%]	81,1	81,7	82,2
Viscosidad [mPa s] a 23°C	5.000	12.000	16.000

La comparación muestra que los productos según los Ejemplos comparativos 5 y 6 tienen unas viscosidades más altas y, a causa del manifiesto enturbiamiento que aparece, apenas se pueden utilizar como argentes de revestimiento.

Ejemplo 7: Una formulación de barniz y un barniz

5 Una parte del producto procedente del Ejemplo 3 se mezcló intensamente con 3,0 % del agente fotoiniciador Darocur® 1173. Mediante una rasqueta de huesos con una rendija de 90 µm la mezcla se aplicó y extendió como una película delgada sobre una plancha de vidrio. Después de una irradiación con rayos UV (radiador a presión mediana de mercurio, IST Metz GmbH, Nürtingen, Alemania, 750 mJ/cm²) se obtuvo un revestimiento transparente, duro y resistente a los disolventes con una dureza de péndulo de 103 s, que no se modificaba de una manera visible mediante 100 dobles carreras con un tapón de algodón impregnado con acetato de butilo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de unos agentes aglutinantes con un contenido de grupos de alofanato, que tienen unos grupos que reaccionan mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica (grupos que se endurecen por radiaciones) y eventualmente unos grupos que son reactivos con NCO, en el que, a unas temperaturas $\leq 130^{\circ}\text{C}$.
- 5
- A) uno o varios compuestos que contienen grupos de uretdiona y que poseen una funcionalidad de NCO se hacen reaccionar en primer lugar con
- B) uno o varios compuestos que tienen unos grupos que son reactivos frente a isocianatos y unos grupos que reaccionan mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica (grupos que se endurecen por radiaciones), y luego
- 10 C) con uno o varios compuestos saturados que contienen grupos hidroxilo, que son diferentes de B), teniendo por lo menos uno de estos compuestos una funcionalidad de OH de ≥ 2 ,
- D) en presencia de una o varias sales de amonio o fosfonio de ácidos carboxílicos alifáticos o cicloalifáticos como catalizador y
- 15 E) opcionalmente unas sustancias auxiliares y aditivas,
- transcurriendo la reacción con los compuestos C) por lo menos proporcionalmente, mediando formación de grupos de alofanato.
2. Procedimiento para la producción de unos agentes aglutinantes con un contenido de grupos de alofanato de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** los compuestos que contienen grupos de uretdiona del componente A) se basan en el hexametilen-diisocianato.
- 20
3. Procedimiento para la producción de unos agentes aglutinantes con un contenido de grupos de alofanato de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** en el componente B) se emplean el acrilato de 2-hidroxi-etilo, el acrilato de 2-hidroxi-propilo, el acrilato de 4-hidroxi-butilo, un mono(met)acrilato de poli(óxido de etileno), un mono(met)acrilato de poli(óxido de propileno) y/o los productos de reacción del ácido acrílico con el metacrilato de glicidilo.
- 25
4. Procedimiento para la producción de unos agentes aglutinantes con un contenido de grupos de alofanato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado por que** en el componente C) se emplean unos di- o trioles monómeros así como unos poliéteres y/o unas poliacetonas que se derivan de ellos, con un peso molecular medio numérico por debajo de 1.000 g/mol.
- 30
5. Procedimiento para la producción de unos agentes aglutinantes con un contenido de grupos de alofanato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizado por que** en el componente D) se emplean exclusivamente unas sales de amonio o fosfonio tetrasustituidas de ácidos carboxílicos alifáticos o cicloalifáticos como catalizador.
- 35
6. Procedimiento para la producción de unos agentes aglutinantes con un contenido de grupos de alofanato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, **caracterizado por que** en el componente D) se utilizan como catalizador el 2-etil-hexanoato de tetrabutil-amonio, el pivalato de tetrabutil-amonio, el 2-etil-hexanoato de colina, el pivalato de colina, el 2-etil-hexanoato de metil-colina y/o el pivalato de metil-colina.
- 40
7. Procedimiento para la producción de unos agentes aglutinantes con un contenido de grupos de alofanato de acuerdo con unas de las reivindicaciones 1 hasta 6, **caracterizado por que** las temperaturas del procedimiento son de 20 a 100°C .
8. Agentes aglutinantes con un contenido de grupos de alofanato con unos grupos que reaccionan mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica, que son obtenibles de acuerdo con un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 7.
9. Agentes de revestimiento que contienen
- 45 a) uno o varios agentes aglutinantes con un contenido de grupos de alofanato según la reivindicación 8,
- b) eventualmente uno o varios poliisocianatos con grupos de isocianato libres o bloqueados, que eventualmente contienen unos grupos que reaccionan mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica,
- 50 c) eventualmente otros compuestos que son diferentes de los de a), que tienen unos grupos que reaccionan mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica y eventualmente unos grupos que son reactivos con grupos NCO,

d) eventualmente uno o varios compuestos que contienen hidrógeno activo, los cuales están libres de grupos que reaccionan mediante polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica,

e) unos agentes iniciadores, y

5 f) eventualmente unas sustancias auxiliares y aditivas.

10. Substratos revestido con unos revestimientos que son obtenibles a partir de unos agentes aglutinantes con un contenido de grupos de alofanato de acuerdo con la reivindicación 8.