

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 277**

51 Int. Cl.:

C08G 18/78 (2006.01)

C08G 18/81 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2011 E 11185179 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014 EP 2581398**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de alofanatos emulsionables en agua, de baja viscosidad, que contienen grupos endurecibles por radiaciones**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.11.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DR. SOMMER STEFAN;
DR. LUDEWIG MICHAEL;
DR. FISCHER WOLFGANG;
DR. WEIKARD JAN y
LIPPEMEIER JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 523 277 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

Procedimiento para la preparación de alofanatos emulsionables en agua, de baja viscosidad, que contienen grupos endurecibles por radiaciones

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de unos productos de reacción de poliisocianatos, que contienen grupos de alofanato, y tienen una baja viscosidad, que se pueden emulsionar fácilmente en agua y que contienen unos grupos activados, que reaccionan mediando polimerización bajo la acción de una radiación actínica con unos compuestos etilénicamente insaturados. El presente invento se refiere por lo demás a los productos, que se pueden producir de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, así como a su utilización.

10 El endurecimiento de sistemas de revestimiento que llevan dobles enlaces activados mediante una radiación actínica es conocido y está técnicamente consagrado. Como una radiación actínica se entiende una radiación ionizante electromagnética, en particular rayos electrónicos, rayos UV (ultravioletas) así como la luz visible (Roche Lexikon Medizin [Diccionario de Roche sobre medicina], 4ª edición; editorial Urban & Fischer, München 1999). Éste es uno
15 más rápidos métodos de endurecimiento que existen en la tecnología de los revestimientos. Por lo tanto, unos agentes de revestimiento que se basan en este principio son designados como sistemas que se endurecen o respectivamente son endurecibles por radiaciones o actínicamente.

20 Condicionado por los requisitos ecológicos y económicos que se establecen a los modernos sistemas de barnices, de utilizar para el ajuste de la viscosidad la menor cantidad posible o incluso nada de un disolvente orgánico, subsiste el deseo, por un lado, de utilizar unas materias primas para barnices que ya tengan una baja viscosidad y, por otro lado, de poder llevar a cabo además de ello los necesarios ajustes de la viscosidad con agua usada como disolvente.

25 Unos agentes aglutinantes que se endurecen por radiaciones que tienen una viscosidad especialmente baja son, tal como es conocido, unos uretano-acrilatos que contienen grupos de alofanato. Éstos se pueden producir mediante diferentes procedimientos, así p.ej. mediante una reacción directa con un exceso de un diisocianato y una subsiguiente destilación del exceso del diisocianato (véanse el documento de solicitud de patente europea EP-A-0 867 457 o el documento de solicitud de patente internacional WO-A 00/39183) por apertura del anillo de una oxadiazinatriona (véase el documento WO-A 2004/033522), por apertura del anillo de una uretdiona (véase el documento WO-A 2005/092492) o también mediante una alofanatación directa de una relación equimolar de grupos
30 de isocianato a grupos de uretano (véase el documento EP-A 1 645 582). Solamente la solicitud que se ha citado en último término divulga también la posibilidad de poder llegar, pasando por una hidrofiliación, a unos agentes aglutinantes emulsionables en agua. No obstante, los productos obtenidos de esta manera no son especialmente estables en la emulsión y ya después de un breve período de tiempo aparece una separación de fases.

35 Se han conocido ya también unos uretano-acrilatos que contienen grupos de alofanato, los cuales son emulsionables en agua mediante unos agentes de hidrofiliación incorporados. Así, el documento EP-A 0 694 531 describe un método para la producción de tales agentes aglutinantes. No obstante, aquí, mediante la elección de una hidrofiliación iónica, se prescinde de una reducción al mínimo de la viscosidad. Por lo demás, se trata de un complicado procedimiento de múltiples etapas, que se debe de llevar a cabo a unas temperaturas muy altas, de más que 100 °C, lo cual es contraproducente para la estabilidad de los sistemas que tienen dobles enlaces activados. Finalmente, el procedimiento no tiene como objetivo conseguir unos sistemas de baja viscosidad al 100 %, se
40 obtienen ya unas emulsiones acabadas.

45 En el documento WO-A 2007/063025 se describe asimismo un uretano-acrilato emulsionable en agua, que contiene grupos de alofanato. No obstante, estas estructuras de alofanato no se producen en el procedimiento divulgado, sino que se incorporan pasando por un isocianato modificado. Tales isocianatos modificados solamente se pueden producir de un modo difícil y costoso, puesto que el procedimiento descrito en el documento WO-A 00/39183 contiene un proceso de destilación que es convertible técnicamente solo con dificultades. A fin de cuentas, por lo tanto, se necesita el aislamiento de un producto intermedio.

50 Fue por lo tanto una misión del presente invento poner a disposición un procedimiento sencillo para la preparación de un poliuretano-(met)acrilato endurecible por radiaciones, el cual, por estar basado en unas estructuras de alofanato como un sistema no diluido con un contenido de materiales sólidos de 100 % en peso, tiene una viscosidad especialmente baja y se puede emulsionar fácilmente mediante una incorporación con agitación en agua. Además de esto, la dispersión de poliuretano endurecible por radiaciones, diluida con agua, debe de ser estable en almacenamiento.

55 De un modo sorprendente se descubrió un procedimiento para la preparación de unos alofanatos que se endurecen por radiaciones, emulsionables en agua, que tienen unos contenidos de monómeros residuales de menos que 0,5 % en peso y un contenido de NCO de menos que 1 % en peso, en el cual a partir de

- 5 A) por lo menos un compuesto que contiene grupos de isocianato,
 B) por lo menos un compuesto con funcionalidad de hidroxilo, que tiene unos grupos que reaccionan
 mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una
 radiación actínica (grupos que se endurecen por radiaciones),
 C) por lo menos un poli(oxialquilen)-mono-ol,
 D) eventualmente por lo menos un compuesto que tiene unos grupos que son reactivos con NCO y son
 diferentes de los de B) y/o C),
 E) eventualmente en presencia de un catalizador,
 10 se forman unos uretanos que contienen grupos NCO, que tienen unos grupos que se endurecen por
 radiaciones,
 que a continuación, sin más adición de unos compuestos que contienen grupos de isocianato,
 F) se convierten químicamente en presencia de un catalizador de alofanatación y
 G) eventualmente de una amina terciaria,
 15 siendo la relación de grupos NCO de los compuestos procedentes de A) a los grupos OH de los compuestos
 procedentes de B) y C) y eventualmente D) de 1,80 : 1,0 a 1,46 : 1,0, de manera preferida de 1,70 : 1,0 a 1,47 : 1,0,
 de manera especialmente preferida de 1,65 : 1,0 a 1,48 : 1,0 y de manera muy especialmente preferida de 1,60 : 1,0
 a 1,50 : 1,0.

20 El concepto de "emulsionable en agua" en el sentido del invento significa que los poliuretanos conformes al invento
 se pueden mezclar con agua y que en tal caso se forma una emulsión a lo largo de un amplio intervalo de las
 relaciones de mezclado. El contenido de materiales sólidos de 100 % en peso significa que el sistema de
 poliuretano no había sido diluido con agua.

Otro objeto más del invento son unos uretano-(met)acrilatos emulsionables en agua, que son obtenibles de acuerdo
 con el procedimiento conforme al invento.

25 Otro objeto del invento es la utilización de los uretano-(met)acrilatos emulsionables en agua, que son obtenibles de
 acuerdo con el procedimiento conforme al invento, para la formación de revestimientos y barnices así como de
 pegamentos, tintas de impresión, resinas de moldeo por colada, masas dentales, aprestos, fotorreservas, sistemas
 de litografía estérica, resinas para materiales compuestos y masas de estanqueidad.

El concepto de (met)acrilato se refiere en el marco de este invento a unas correspondientes funciones de acrilato o
 metacrilato o a una mezcla de ambas.

30 Como compuestos que contienen grupos de isocianato A) entran en consideración unos poliisocianatos aromáticos,
 alifáticos y cicloalifáticos. Unos apropiados poliisocianatos son unos compuestos de la fórmula $Q(NCO)_n$ que tienen
 un peso molecular medio situado por debajo de 800, en donde n es un número de 2 hasta 4 y Q es un radical
 hidrocarbilo aromático de C_6-C_{15} , un radical hidrocarbilo alifático de C_4-C_{12} o un radical hidrocarbilo cicloalifático de
 35 C_6-C_{15} , por ejemplo unos diisocianatos escogidos entre la serie formada por 2,4-/2,6-tolueno-diisocianato (TDI),
 metilendifenil-diisocianato (MDI), triisocianato-nonano (TIN), naftil-diisocianato (NDI), 4,4'-diisocianato-
 dicitlohexilmetano, 3-isocianatometil-3,3,5-trimetil-ciclohexil-isocianato (isoforona-diisocianato = IPDI), tetrametilen-
 diisocianato, hexametilen-diisocianato (HDI), 2-metil-pentametilen-diisocianato, 2,2,4-trimetil-hexametilen-
 diisocianato (THDI), dodecametilen-diisocianato, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3-dimetil-
 dicitlohexilmetano, 4,4'-diisocianato-dicitlohexilpropano-(2,2), 3-isocianatometil-1-metil-1-isocianato-ciclohexano
 40 (MCI), 1,3-diisooctil-cianato-4-metil-ciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metil-ciclohexano y $\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o p-
 xililen-diisocianato (TMXDI) así como unas mezclas que se componen de estos compuestos.

Asimismo, como compuestos que contienen grupos de isocianato A) son apropiados los productos de reacción de
 los isocianatos antes mencionados consigo mismos o unos con otros para formar poliisocianatos con una estructura
 45 de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazinadiona y/o oxadiazinatrina, tal como los que se
 describen por ejemplo en la cita de J. Prakt. Chem.336 (1994) 185 - 200 y en el documento EP-A 0 798 299 a modo
 de ejemplo.

Por lo demás son apropiados como compuestos que contienen grupos de isocianato A) los productos de reacción de
 los isocianatos antes mencionados con otros compuestos que son reactivos con isocianatos para formar unos
 50 prepolímeros. Tales compuestos que son reactivos con isocianatos son sobre todo unos polioles, tales como p.ej.
 unos poliéster-polioles, poliéster-polioles, policarbonato-polioles y unos alcoholes plurivalentes. Como polioles se
 pueden emplear unos compuestos hidroxílicos de elevado peso molecular y en una cantidad secundaria también
 compuestos hidroxílicos de bajo peso molecular.

Los compuestos del componente A) se pueden emplear de modo correspondiente directamente en el procedimiento
 conforme al invento o se preparan mediante una reacción previa partiendo de un compuesto precursor arbitrario,
 55 antes de que se lleve a cabo el procedimiento conforme al invento.

Es preferida como componente A) la utilización de diisocianatos monoméricos. Es especialmente preferida la utilización de hexametileno-diisocianato (HDI), isoforona-diisocianato (IPDI) y/o 4,4-diisocianato-diciclohexilmetano. Es muy especialmente preferida la utilización de hexametileno-diisocianato.

5 Como radiación actínica se entiende una radiación ionizante electromagnética, en particular rayos electrónicos, rayos UV así como la luz visible (Roche Lexikon Medizin, 4ª edición; editorial Urban & Fischer, München 1999).

10 Como unos grupos que reaccionan mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica (grupos que se endurecen por radiaciones) se entienden en el marco del presente invento unos grupos de éter vinílico, maleinilo, fumarilo, de maleinimida, dicitopentadienilo, de acrilamida, acrílicos y metacrílicos, siendo éstos de manera preferida grupos de éter vinílico, de acrilato y/o demetacrilato y son especialmente preferidos los grupos de acrilato.

15 Unos apropiados compuestos que contienen grupos hidroxilo pertenecientes al componente B) son, por ejemplo, un (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, un poli(óxido de etileno)-mono(met)acrilato (p.ej. una mezcla de PEA6 y PEM6; de Laporte Performance Chemicals Ltd, Reino Unido), un poli(óxido de propileno)-mono(met)acrilato (p.ej. PPA6, PPM5S, de Laporte Performance Chemicals Ltd, Reino Unido), un poli(óxido de alquileo)-mono(met)acrilato (p.ej. PEM63P, de Laporte Performance Chemicals Ltd, Reino Unido), unos poli(ϵ -caprolactona)-mono(met)acrilatos tales como Tone M100® (de Dow, Schwalbach, Alemania), un (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, un (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, hidroxibutil-vinil-éter, un (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetil-propilo, los mono-, di-acrilatos o, si son posibles, acrilatos de mayor 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 mediante una conversión química de alcoholes multivalentes eventualmente alcoxilados, tales como trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol o di-pentaeritritol.

25 Son asimismo apropiados como parte componente de B) también unos alcoholes, que se obtienen a partir de la reacción de unos ácidos que contienen dobles enlaces con unos compuestos epoxídicos que eventualmente contienen dobles enlaces, 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, son de este tipo los productos de reacción de anhídrido de ácido maleico con un (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo y un (met)acrilato de glicidilo.

30 De manera especialmente preferida los compuestos del componente B) corresponden al tipo antes mencionado y tienen una funcionalidad de OH de 0,9 a 1,1.

Se prefiere la utilización de un (met)acrilato de hidroxietilo, un (met)acrilato de hidroxipropilo y/o un (met)acrilato de hidroxibutilo. Se prefieren muy especialmente el acrilato de hidroxietilo y/o el acrilato de hidroxipropilo.

35 Los poli(oxialquilen)-mono-oles C) se emplean conforme al invento como compuestos que actúan hidrofílicos no iónicamente. Estos poli(oxialquilen)-mono-oles contienen una proporción de 30 % en peso a 100 % en peso de unos eslabones que se derivan del óxido de etileno. De manera preferida se emplean unos poli(oxialquilen)-mono-oles que tienen en la media estadística de 5 a 70, de manera preferida de 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, tal como ellos son accesibles de manera de por sí conocida mediante una alcoxilación de apropiadas moléculas de agentes iniciadores (véase p.ej. la Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie [Enciclopedia de Ullmann de la química técnica], 4ª edición, tomo 19, editorial Verlag Chemie, Weinheim, páginas 31-38).

45 Unas apropiadas moléculas de agentes iniciadores para la preparación de estos poli(oxialquilen)-mono-oles son por ejemplo unos monoalcoholes saturados tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec.-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isómeros, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metil-ciclohexanoles isómeros o el hidroximetil-ciclohexano, 3-etil-3-hidroximetil-oxetano o el alcohol tetrahidrofurfúrico, unos 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 fenol, los cresoles o metoxi-fenoles isómeros, unos alcoholes aralifáticos, tales como alcohol bencílico, alcohol anísico o alcohol cinámico, unas monoaminas secundarias tales como dimetil-amina, dietil-amina, dipropil-amina, diisopropil-amina, dibutil-amina, bis(2-etil-hexil)-amina, las N-metil- y N-etil-ciclohexil-aminas así como unas aminas secundarias heterocíclicas tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Unas preferidas moléculas de agentes iniciadores son unos monoalcoholes saturados y unas moléculas de agentes iniciadores especialmente preferidas son metanol o etanol.

Unos óxidos de alquileo apropiados para la reacción de alcoxilación son por ejemplo óxido de etileno, óxido de 1-buteno y/u óxido de propileno, de manera preferida óxido de etileno y/u óxido de propileno, que se pueden emplear en cualquier orden de sucesión arbitrario o también así como en forma de una mezcla en la reacción de alcoxilación.

5 En el caso de los poli(oxialquilen)-mono-oles se trata o bien de unos poli(óxido de etileno)-poliéter-mono-oles puros o de unos poli(óxido de alquileo)-poliéter-mono-oles mixtos, cuyas unidades de óxido de alquileo se componen en por lo menos un 30 % en moles, de manera preferida en por lo menos 50 % en moles a base de unidades de óxido de etileno. Es especialmente preferido el empleo de unos poli(óxido de etileno)-poliéter-mono-oles puros.

10 Junto a los compuestos insaturados con funcionalidad de OH del componente B) y junto a los poli(oxialquilen)-mono-oles C) se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento también otros compuestos D) que son diferentes de los compuestos de B) y/o C) y que contienen unos grupos reactivos con NCO tales como por ejemplo OH, SH o NH.

15 Pueden ser de este tipo por ejemplo unos compuestos con funcionalidad de NH o SH que tienen unos grupos que reaccionan mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica.

También unos compuestos que no son reactivos bajo la acción de rayos actínicos, tales como p.ej. poliéter-polióles, poliéster-polióles, policarbonato-polióles y alcoholes mono- o plurivalentes se pueden utilizar conjuntamente para ejercer una influencia sobre las propiedades de los productos como componente D). Como polióles se pueden emplear unos compuestos hidroxílicos de bajo peso molecular y en cantidad secundaria de más alto peso molecular.

20 Como polióles de bajo peso molecular, que se pueden utilizar conjuntamente como componente D), se pueden utilizar unos polióles usuales en la química de los poliuretanos, con unos pesos moleculares de 62 a 399, tales como etilenglicol, tri(etilenglicol), tetra(etilenglicol), propanodiol-1,2 y -1,3, butanodiol-1,4 y -1,3, hexanodiol-1,6, octanodiol-1,8, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, bis(hidroximetil)tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano o 1,4-bis(2-hidroxietoxi)benceno, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, di(propilenglicol), los poli(propilenglicoles), di(butilenglicol), los poli(butilenglicoles), bisfenol A, tetrabromo-bisfenol A, glicerol, trimetilolpropano, hexanotriol-1,2,6, butanotriol-1,2,4, pentaeritritol, quinita, manita, sorbita, metil-glicósido y 4,3,6-dianhidro-hexitas.

30 También unos compuestos monohidroxílicos de bajo peso molecular se pueden emplear como componente D), a modo de ejemplo se han de mencionar unos monoalcoholes saturados tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec.-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isómeros, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metil-ciclohexanoles isómeros o hidroximetil-ciclohexano, 3-etil-3-hidroximetil-oxetano o el alcohol tetrahidrofurfurílico, unos éteres monoalquílicos de di(etilenglicol) tales como por ejemplo el éter monobutílico de di(etilenglicol), unos alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetil-alílico o alcohol oleílico, unos alcoholes aromáticos, tales como fenol, los cresoles o metoxi-fenoles isómeros, unos alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anísico o alcohol cinámico.

40 Unos compuestos hidroxílicos de peso molecular más alto como componente D) abarcan los hidroxipoliésteres, los hidroxipoliéteres, los hidroxipolietioéteres, los hidroxipoliacetales, los hidroxipolicarbonatos, los alcoholes grasos dímeros y/o las éster-amidas que son usuales en la química de los poliuretanos, que tienen en cada caso unos pesos moleculares medios de 400 a 8.000 g/mol, de manera preferida los que tienen unos pesos moleculares medios de 500 a 2.000 g/mol. Sin embargo, no es preferida la utilización conjunta de tales compuestos hidroxílicos de peso molecular más alto.

45 Como compuestos del opcional componente catalizador E) entran en consideración los catalizadores de uretanización de por sí conocidos por un experto en la especialidad tales como unos compuestos de estaño orgánicos o unos catalizadores amínicos. Como unos compuestos orgánicos de estaño se han de mencionar a modo de ejemplo: el diacetato de dibutil-estaño, el dilaurato de dibutil-estaño, el bis-acetoacetato de dibutil-estaño y unos carboxilatos de estaño tales como por ejemplo el octoato de estaño. Los mencionados catalizadores de estaño se pueden utilizar eventualmente en combinación con unos catalizadores amínicos tales como unos aminosilanos o el 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano. Se puede concebir asimismo el empleo de unos compuestos metálicos de tipo de ácidos de Lewis, que contienen molibdeno, vanadio, zirconio, cesio, bismuto o wolframio.

50 De manera preferida, se emplea en E) el dilaurato de dibutil-estaño como catalizador de uretanización.

De manera preferida, se emplea en E) el dilaurato de dibutil-estaño como catalizador de uretanización.

En el procedimiento conforme al invento el componente catalizador E), si es que de algún modo se utiliza conjuntamente, se emplea en unas proporciones de 0,001 - 5,0 % en peso, de manera preferida de 0,001 - 0,1 % en

peso y de manera especialmente preferida de 0,005 - 0,05 % en peso, referido al contenido sólido del producto del procedimiento.

5 Como catalizador F) se pueden utilizar los catalizadores de alofanatación de por sí conocidos por un experto en la especialidad, tales como por ejemplo las sales de zinc octoato de zinc, acetilacetato de zinc y 2-etil-caproato de zinc, octoato de zirconio, octoato de bismuto, octoato de estaño o unos compuestos de tetraalquil-amonio tales como el hidróxido de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxiopropil-amonio, el 2-etil-hexanoato de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxiopropil-amonio o el 2-etil-hexanoato de colina. Se prefiere la utilización de los octoatos metálicos, y se prefiere especialmente la utilización de octoato de zinc.

10 Bajo el concepto de "octoato de zinc" se entienden, en el marco de este invento, también unas mezclas de productos isómeros técnicos que junto a diferentes octoatos isómeros pueden contener también unas ciertas proporciones de unas sales de zinc con ácidos grasos de C₆-C₁₉. Lo correspondiente es válido también para otros octoatos de metales.

15 El catalizador de alofanatación F) se emplea en unas proporciones de 0,001 - 5,0 % en peso, de manera preferida de 0,001 - 0,1 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,005 - 0,05 % en peso, referidas al contenido sólido del producto del procedimiento.

Fundamentalmente, ya se puede utilizar para la reacción de uretanización en E) el catalizador de alofanatación F) y el modo de procedimiento en dos etapas se puede simplificar para efectuar una conversión química en una sola etapa. Esto, sin embargo, no es preferido, por lo que el catalizador de alofanatación se añade tan sólo cuando los grupos de uretano deben de ser convertidos químicamente total o proporcionalmente en grupos de alofanato.

20 El catalizador F) se puede añadir en una porción de una sola vez, en porciones o también de un modo continuo. Es preferida la adición de una sola vez.

25 En el caso de la utilización del preferido octoato de zinc como catalizador de alofanatación F), la reacción de alofanatación puede transcurrir muy lentamente y con frecuencia de un modo incompleto según la enseñanza del documento EP-A 2 031 005, por lo que en este caso es preferido emplear como componente G) una amina terciaria. Unas apropiadas aminas terciarias G) poseen de manera preferida por lo menos nueve átomos de carbono, pudiendo estar contenidos unos radicales tanto aromáticos como también alifáticos, que también pueden estar puenteados unos con otros. De manera preferida las aminas no contienen otros grupos funcionales de ningún tipo. Ejemplos de compuestos apropiados son N,N,N-bencil-dimetil-amina, N,N,N-dibencil-metil-amina, N,N,N-ciclohexil-dimetil-amina, N-metil-morfolina, N,N,N-tribencil-amina, N,N,N-tripropil-amina, N,N,N-tributil-amina, N,N,N-tripentil-amina o N,N,N-trihexil-amina. Se prefiere en este contexto la utilización de la N,N,N-bencil-dimetil-amina.

30

La amina terciaria, en el caso de que ella se utilice conjuntamente, se emplea en unas proporciones de 0,01 - 5,0 % en peso, de manera preferida de 0,01 - 1,0 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,05 - 0,5 % en peso, referidas al contenido sólido del producto del procedimiento.

35 De manera preferida, la reacción de alofanatación se realiza durante tanto tiempo hasta que el contenido de NCO del producto final esté situado por debajo de 0,5 % en peso, de manera especialmente preferida por debajo de 0,1 % en peso.

Fundamentalmente es posible convertir químicamente un contenido residual de grupos NCO con unos compuestos que son reactivos con NCO tales como p.ej. unos alcoholes, después de haberse terminado la reacción de alofanatación. De esta manera se obtienen unos productos con unos contenidos de NCO muy especialmente bajos.

40 También es posible llevar a los catalizadores E) y/o F), de acuerdo con unos métodos conocidos por un experto en la especialidad, sobre unos materiales de soporte, y utilizarlos como catalizadores heterogéneos.

En el procedimiento conforme al invento se pueden emplear opcionalmente en cualquier lugar unos disolventes o unos diluyentes reactivos.

45 Se emplean: el componente A) en unas proporciones de 20 a 60 % en peso, de manera preferida de 30 a 50 % en peso, de manera especialmente preferida de 35 a 45 % en peso, el componente B) en unas proporciones de 25 a 50 % en peso, de manera preferida de 30 a 45 % en peso, de manera especialmente preferida de 35 a 40 % en peso, el componente C) en unas proporciones de 10 a 35 % en peso, de manera preferida de 15 a 25 % en peso, de manera especialmente preferida de 19 a 25 % en peso, el componente D) en unas proporciones de 0 a 40 % en peso, de manera preferida de 0 a 15 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 0 a 5 % en peso, el componente E) en unas proporciones de 0 a 5 % en peso, de manera preferida de 0,001 a 0,1 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,005 a 0,05 % en peso, el componente F) en unas proporciones de 0,001 a 5 % en peso, de manera preferida de 0,001 a 0,1 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 0,005 a 0,05 %

50

en peso, y el componente G) se emplea en unas proporciones de 0 a 5 % en peso, de manera preferida de 0,01 a 1 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 0,05 a 0,5 % en peso, con la condición de que la suma de los valores de % en peso de los componentes A) hasta G) ha de ser de 100.

5 Unos disolventes apropiados son inertes frente a los grupos funcionales presentes del producto del procedimiento desde el momento en que se efectúe la adición hasta el final del proceso. Son apropiados p.ej. unos disolventes utilizados en la técnica de los barnices tales como unos hidrocarburos, unas cetonas y unos 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, la dimetilformamida, pero no se añade de manera preferida ningún disolvente.

10 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. Tales 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 el isobornol, el ciclohexanol y unos ciclohexanoles alquilados, el dicitopentanol, 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 apropiados 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 pentaeritrol o sus derivados alcoxilados. Sin embargo, no se prefiere la utilización conjunta de diluyentes reactivos

El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo a unas temperaturas de a lo sumo 100 °C, de manera preferida de 20 a 100 °C, de manera especialmente preferida de 40 a 100 °C y en particular a 60 hasta 90 °C.

30 Los agentes aglutinantes conformes al invento pueden ser estabilizados contra una polimerización prematura. Por lo tanto, se añaden previamente de manera preferida como una parte componente de uno de varios componentes (A), B), C), D) E), o F)), antes y/o después de la reacción, unos agentes estabilizadores, que inhiben la polimerización. Unos ejemplos de unos apropiados agentes estabilizadores son p.ej. la fenotiazina y unos fenoles tales como el para-metoxi-fenol, la 2,5-di-terc.-butil-hidroquinona o el 2,6-di-terc.-butil-4-metil-fenol. Son apropiados también unos compuestos N-oxílicos para la estabilización tales como p.ej. el N-óxido de 2,2,6,6-tetrametil-piperidina (TEMPO) o sus derivados. Asimismo los agentes estabilizadores también pueden ser incorporados químicamente en común en el agente aglutinante, en tal caso los compuestos de las clases más arriba mencionadas son apropiadas en particular cuando ellas llevan todavía otros grupos de alcoholes alifáticos libres o grupos de aminas primarias o secundarias y por consiguiente también unos grupos de uretano o de urea pueden ser unidos con unos compuestos del componente A). Son especialmente apropiados para esto los N-óxidos de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidina.

Otros agentes estabilizadores tales como p.ej. unos compuestos de la clase de los HALS (HALS = acrónimo de hindered amine light stabilizers = fotoestabilizadores del tipo de aminas impedidas estéricamente), se pueden utilizar asimismo, pero no son preferidos.

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

50 Durante la producción de los agentes aglutinantes conformes al invento se puede añadir un agente estabilizador y finalmente, con el fin de conseguir una estabilidad a largo plazo, de nuevo se puede estabilizar posteriormente con un agente estabilizador fenólico y eventualmente se puede saturar el producto de reacción con aire.

Es preferido emplear en el procedimiento conforme al invento el componente estabilizador en unas proporciones de 0,001 - 5,0 % en peso, de manera preferida de 0,01 - 2,0 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,05 - 1,0 % en peso, referido al contenido sólido del producto del procedimiento.

De manera preferida, el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en un reactor con sistema de agitación.

La evolución de la reacción se puede vigilar mediante unos apropiados aparatos de medición instalados dentro del recipiente de reacción y/o con ayuda de unos análisis en unas muestras que se han sacado. Unos procedimientos apropiados son conocidos por un experto en la especialidad. Se trata por ejemplo de unas mediciones de la viscosidad, de unas mediciones del contenido de NCO, de una medición de índice de refracción, de una medición 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). Se prefiere la espectroscopia de IR para realizar el control de los grupos NCO libres presentes (para grupos NCO alifáticos la banda está situada en el espectro de IR a aproximadamente $\nu = 2.272 \text{ cm}^{-1}$) y unas investigaciones por CG sobre unos compuestos no convertidos químicamente procedentes de A), B), C) y eventualmente D).

- 5
10
15
- En una forma de realización preferida, la uretanización de los componentes A) hasta D) se lleva a cabo eventualmente en presencia de un componente E). Después de una determinación del contenido de NCO se alcanza un valor de NCO que puede desviarse en hasta 1,5 % en peso (absoluto) de NCO, de manera preferida en hasta 1,0 % en peso (absoluto), de manera especialmente preferida en hasta 0,7 % en peso (absoluto) con respecto del contenido de NCO teórico en % y a continuación se efectúa la alofanatación mediante la adición de los componentes E) y eventualmente F), sin ninguna adición más de compuestos que contienen grupos de isocianato.

Es fundamentalmente posible llevar a cabo el procedimiento conforme al invento en una sola etapa, trabajándose con un catalizador o con una mezcla de catalizadores, que cataliza tanto la reacción de uretanización como también la reacción de alofanatación. En tales casos, la uretanización y la alofanatación se llevan a cabo de un modo paralelo. Sin embargo, este modo de proceder no es preferido.

- 20
25
- Los alofanatos insaturados obtenibles de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, en particular los que se han formado sobre la base del hexametilén-diisocianato que se emplea de manera preferente, tienen, en el caso de un contenido de materiales sólidos de 100 %, de manera preferida unas viscosidades por cizalladura a 23 °C de $\leq 150.000 \text{ mPas}$, de manera especialmente preferida de $\leq 80.000 \text{ mPas}$ y de manera muy especialmente preferida de $\leq 50.000 \text{ mPas}$. La viscosidad es determinada con un viscosímetro rotatorio de cono y placa, MCR 51 de la entidad Anton-Paar, Alemania, con una velocidad de cizalladura de 50 s^{-1} según la norma ISO/DIS 3219:1990.

- 30
35
- Los alofanatos emulsionables en agua, que se endurecen por radiaciones, 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 de la hermetización, es una condición previa, no obstante, el que al efectuar un endurecimiento para radiaciones, por lo menos uno de los dos substratos, que han de ser pegados o que han de ser hermetizados uno con otro, ha de ser permeable, por lo tanto por regla general debe de ser transparente para la radiación utilizada para efectuar el endurecimiento. En el caso de la utilización de una radiación electrónica para el endurecimiento hay que prestar atención a que exista una suficiente permeabilidad para los electrones. Es preferida la utilización de los alofanatos conformes al invento como agentes aglutinantes en barnices y revestimientos.

Otro objeto más del invento son unos agentes de revestimiento que contienen

- 40
45
- a) uno o varios de los alofanatos emulsionables en agua, que se endurecen por radiaciones, conformes al invento,
 - b) eventualmente otros compuestos que son diferentes de a), los cuales tienen unos grupos que reaccionan mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica,
 - c) eventualmente otros agentes aglutinantes acuosos que no son endurecibles por radiaciones,
 - d) unos agentes iniciadores,
 - e) eventualmente unos disolventes y
 - f) eventualmente unas sustancias auxiliares y aditivas.

- 50
- A los compuestos del componente b) pertenecen unos compuestos no acuosos tales como, en particular, unos uretano-(met)acrilatos de manera preferida constituidos sobre la base de hexametilén-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-isocianatometil-ciclohexano, 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano y/o trimetil-hexametilén-diisocianato, los cuales eventualmente pueden haber sido modificados con grupos de isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona y/o iminooxadiazinatriona, que no tienen ningún grupo que sea reactivo frente a grupos de isocianato.

Por lo demás, se pueden utilizar como parte componente de b) los diluyentes reactivos que ya han sido descritos y que son conocidos en la técnica de los revestimientos que se endurecen por radiaciones, siempre y cuando que ellos no contengan ningún grupo que sea reactivo con grupos NCO.

- 55
- A los compuestos del componente b) pertenecen también unos compuestos disueltos o dispersados en agua, en particular unas dispersiones que contienen grupos insaturados, endurecibles por radiaciones, tales como p.ej. unas dispersiones que están constituidas sobre la base de polímeros de poliéster, poliuretano, poli(epoxi-(met)acrilato),

5 poliéster, poliamida, polisiloxano, policarbonato, poli(epoxi-acrilato), poli(éster-acrilato), poliuretano-poliacrilato y/o poliacrilato, que contienen p.ej. grupos insaturados endurecibles por radiaciones. Los grupos insaturados, endurecibles por radiaciones pueden presentarse en tal caso unidos a uno de los mencionados polímeros y/o en forma de unos monómeros endurecibles por radiaciones, a saber los denominados agentes diluyentes reactivos, que están dispersados junto a los polímeros mencionados.

A los compuestos del componente c) pertenecen unos compuestos disueltos o dispersados en agua, tales como en particular unas dispersiones que no contienen ningún tipo de grupos insaturados, endurecibles por radiaciones, tales como p.ej. unas dispersiones constituidas sobre la base de polímeros de poliéster, poliuretano, poliéster, poliamida, polisiloxano, policarbonato, poliuretano-poliacrilato y/o poliacrilato.

10 En particular, cuando en el caso de los componentes b) y c) se trata de unos compuestos disueltos o dispersados en agua tales como en particular unas dispersiones, es ventajosa la adición de los alofanatos a) endurecibles por radiaciones, emulsionables en agua, conformes al invento, puesto que de esta manera se puede aumentar el contenido de materiales sólidos de los componentes b) y c) sin ningún aumento esencial de la viscosidad resultante.

15 Como agentes iniciadores del componente d) para una polimerización catalizada por radicales pueden pasar a emplearse unos agentes iniciadores activables por irradiación y/o por medios térmicos. Son preferidos en este contexto unos agentes fotoiniciadores que son activados por una luz UV (ultravioleta) o visible. En el caso de los agentes fotoiniciadores se establece diferencia en principio entre dos tipos, el unimolecular (del tipo I) y el bimolecular (del tipo II). Unos apropiados sistemas (del tipo I) son unos compuestos cetónicos aromáticos, tales como 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 unas 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-difenil-fosfina, unos óxidos de bisacil-fosfinas, unos ésteres del ácido fenilgloxílico, la canfoquinona, así como unas α -aminoalquil-fenonas, α,α -dialcoxi-acetofenonas y α -hidroxialquil-fenonas.

25 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 de unos con otros.

30 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 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.

40 En el caso de un endurecimiento térmico de los enlaces dobles activados, éste puede efectuarse también mediante adición de unos agentes formadores de radicales que se descomponen térmicamente. Son apropiados, como es conocido por un experto en la especialidad, p.ej. unos compuestos peroxídicos tales como unos dialcoxidicarbonatos 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 peroxodisulfato de amonio, el peroxodisulfato de potasio, unos peróxidos orgánicos tales como p.ej. el 2,2-bis(terc.-butil-peroxi)butano, el peróxido de dicumilo, el hidroperóxido de terc.-butilo o también unos compuestos azoicos tales como p.ej. la 2,2'-azo-bis[N-(2-propenil)-2-metil-propionamida], la 1-[(ciano-1-metil-etil)azo]formamida, la 2,2'-azo-bis(N-butyl-2-metil-propionamida), la 2,2'-azo-bis(N-ciclohexil-2-metil-propionamida), la 2,2'-azo-bis[2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida], la 2,2'-azo-bis-[2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida y la 2,2'-azo-bis[2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida. Son posibles también unos 1,2-difenil-etanos sustituidos en alto grado (benzopinacoles), tales como p.ej. el 3,4-dimetil-3,4-difenil-hexano, el 1,1,2,2-tetrafenil-etanodiol-1,2 o también sus derivados sililados.

50 También es posible utilizar una combinación de agentes fotoiniciadores y agentes iniciadores activables térmicamente.

Como componente e) se pueden utilizar conjuntamente de modo opcional también unos disolventes orgánicos, que son en sí conocidos por un experto en la especialidad. Sin embargo, es preferido emplear agua como el único agente diluyente.

Como sustancias auxiliares y aditivas (componente f) pueden estar contenidos para la elevación de la estabilidad frente a los agentes atmosféricos de la capa de barniz endurecida también unos agentes absorbentes de rayos UV y/o unos agentes estabilizadores del tipo de HALS.

5 Es preferida una combinación de agentes absorbentes de rayos UV y agentes estabilizadores del tipo de HALS. Los primeros tienen ventajosamente una región de absorción de como máximo 390 nm, por ejemplo unos agentes absorbentes de rayos UV tales como unos tipos de trifenil-triazinas (p.ej. Tinuvin® 400 (de Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania)), unos benzotriazoles (p.ej. 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
10 estabilizadores del tipo de HALS son obtenibles comercialmente (p.ej. 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.

15 Asimismo pueden estar contenidas en f) otras sustancias auxiliares y aditivas que son conocidas en la tecnología de los barnices, tales como p.ej. unos pigmentos que incluyen pigmentos de efectos metálicos, colorantes, agentes de mateado, materiales de carga, aditivos de igualación, de mojadura y de desaireación, aditivos de deslizamiento, nanopartículas, aditivos anti-amarilleamiento, agentes espesantes y aditivos destinados a la reducción de la tensión superficial.

20 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.

25 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
30 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
35 láminas.

Para realizar el endurecimiento total se pueden eliminar de modo total o parcial por aireación o ventilación p.ej. el agua o eventualmente los disolventes, que está(n) contenida(s).

Durante la aireación o ventilación o a continuación de ella se puede endurecer térmica- y/o fotoquímicamente

40 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 - 160 °C, de manera preferida a 60 - 130 °C, de manera especialmente preferida a 80 - 110 °C.

45 En el caso de la utilización de unos agentes fotoiniciadores en d) el endurecimiento por radiaciones se efectúa de manera preferida mediante la acción de una radiación actínica, por ejemplo por irradiación con una radiación de UV o una luz diurna, p.ej. una luz con la longitud de onda de 200 a 700 nm, o por irradiación con electrones ricos en energía (radiación electrónica, de 150 a 300 keV). Como fuentes de radiaciones para la luz (visible) 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 de excimeros. Los radiadores pueden estar equipados de un modo condicionado por el tipo constructivo o por medio del empleo de unos filtros y/o reflectores especiales, de tal manera que se impida 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 el UV-C o con los UV-C y UV-B. Los radiadores pueden ser instalados de modo inmóvil en un sitio, de manera tal que el producto o artículo 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
50 producto o artículo 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.

5 La irradiación se puede llevar a cabo eventualmente también mediando exclusión del oxígeno, p.ej. bajo una atmósfera de un 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. unas láminas de materiales sintéticos, vidrio o unos líquidos tales como el agua.

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

10 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.

15 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.

Es preferido llevar a cabo el endurecimiento total mediante una radiación actínica.

20 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.

25 Otro objeto más del invento es un procedimiento para la producción de revestimientos de substratos, que está caracterizado porque el agente de revestimiento conforme al invento es aplicado sobre el substrato tal como con anterioridad se ha descrito y a continuación es endurecido tal como con anterioridad se ha descrito.

Otro objeto más del invento son unos substratos que están revestidos con los agentes de revestimiento conformes al invento, que contienen los alofanatos emulsionables en agua que se han preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento.

Ejemplos

30 Todos los datos porcentuales se refieren, siempre que no se indique algo diferente, a unos tantos por ciento en peso.

El contenido de NCO se vigiló titulométricamente (es decir mediante una valoración) de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11909.

35 Las mediciones de la viscosidad se llevaron a cabo con un viscosímetro rotatorio de cono y placa MCR 51 de la entidad Anton-Paar, Alemania, con una velocidad de cizalladura de 50 s⁻¹ de acuerdo con la norma ISO/DIS 3219:1990.

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).

El índice de OH fue determinado de acuerdo con la norma DIN 53240-2.

40 El contenido de materiales sólidos fue determinado gravimétricamente (es decir mediante un pesaje) después de haber separado por evaporación todos los componentes volátiles de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3251.

Ejemplo 1: (relación de NCO/OH = 1,51:1,00)

45 En un matraz de vidrio de cuatro bocas con una capacidad de 2.000 ml, provisto de un refrigerante de reflujo, un baño de aceite calentable, un agitador mecánico, un sistema de conducción de aire a su través (1 l/h), un termómetro interno y un embudo de goteo se dispusieron previamente 340 g de hexametileno-diisocianato y 100 mg de fenotiazina y se calentaron a 60 °C. Se añadieron 50 mg de dilaurato de dibutil-estaño y se añadieron gota a gota en primer lugar 372 g de acrilato de hidroxipropilo y luego 220 g de metoxi-poli(etilenglicol) con la masa molecular de 750 g/mol (Pluriol® 750, de BASF SE, Ludwigshafen, Alemania) de tal manera que no se sobrepasó la temperatura

de 80 °C. Se siguió agitando hasta que se hubo alcanzado el valor teórico de NCO de 6,8 %. Luego se añadieron 3,38 g de N,N-dimetil-bencil-amina y se agitó durante aproximadamente 5 minutos, hasta que la mezcla se hubo homogeneizado. A continuación, se agregaron a la mezcla 4,48 g de octoato de zinc (Borchi® Kat 22 de la entidad Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania) y se agitó a 80 °C durante tanto tiempo hasta que el contenido de NCO
5 hubo descendido por debajo de 0,2 % (es decir durante aproximadamente 16 horas). Se obtuvo una resina incolora con una viscosidad de 18.500 mPas (a 23 °C). El producto era bien emulsionable en agua en el caso de un contenido de materiales sólidos de aproximadamente 40 %. La emulsión era estable durante varios días.

Ejemplo 2: (relación de NCO/OH = 1,51:1,00)

En un matraz de vidrio de cuatro bocas con una capacidad de 2.000 ml, provisto de un refrigerante de reflujo, un
10 baño de aceite calentable, un agitador mecánico, un sistema de conducción de aire a su través (1 l/h), un termómetro interno y un embudo de goteo se dispusieron previamente 336 g de hexametileno-diisocianato y 80 mg de fenotiazina y se calentaron a 60 °C. Se añadieron 40 mg de dilaurato de dibutil-estaño y de manera consecutiva se añadieron gota a gota 297 g de acrilato de hidroxipropilo, 121 g de metoxi-poli(etilenglicol) con la masa molecular de
15 750 g/mol (Pluriol® 750, de BASF SE, Ludwigshafen, Alemania) y luego 20,0 g de ciclohexanol de tal manera que no se sobrepasó la temperatura de 80 °C. Se siguió agitando hasta que se hubo alcanzado el valor teórico de NCO de 7,3 %. Luego se añadieron 2,84 g de N,N-dimetil-bencil-amina y se agitó durante aproximadamente 5 minutos hasta que la mezcla se hubo homogeneizado. A continuación, se agregaron 3,76 g de octoato de zinc (Borchi® Kat 22 de la entidad Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania) y se agitó a 80 °C durante tanto tiempo hasta que el contenido de NCO hubo descendido por debajo de 0,2 % (aproximadamente 16 horas). Se obtuvo una resina incolora con una viscosidad de 30.000 mPas (a 23 °C). El producto era bien emulsionable en agua en el caso de un contenido de
20 materiales sólidos de aproximadamente 40 %. La emulsión era estable durante varios días.

Ejemplo 3: (relación de NCO/OH = 1,51:1,00)

En un matraz de vidrio de cuatro bocas con una capacidad de 2.000 ml, provisto de un refrigerante de reflujo, un
25 baño de aceite calentable, un agitador mecánico, un sistema de conducción de aire a su través (1 l/h), un termómetro interno y un embudo de goteo se dispusieron previamente 336 g de hexametileno-diisocianato y 80 mg de fenotiazina y se calentaron a 60 °C. Se añadieron 40 mg de dilaurato de dibutil-estaño y de manera consecutiva se añadieron gota a gota 177 g de acrilato de hidroxietilo, 99 g de acrilato de hidroxipropilo, 125 g de metoxi-poli(etilenglicol) con la masa molecular de 750 g/mol (Pluriol® 750, de BASF SE, Ludwigshafen, Alemania) y luego
30 20,0 g de ciclohexanol de tal manera que no se sobrepasó la temperatura de 80 °C. Se siguió agitando hasta que se hubo alcanzado el valor teórico de NCO de 7,5 %. Luego se añadieron 2,84 g de N,N-dimetil-bencil-amina y se agitó durante aproximadamente 5 minutos hasta que la mezcla se hubo homogeneizado. A continuación, se agregaron 3,76 g de octoato de zinc (Borchi® Kat 22 de la entidad Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania) y se agitó a 80 °C durante tanto tiempo hasta que el contenido de NCO hubo descendido por debajo de 0,2 % (es decir durante aproximadamente 16 horas). Se obtuvo una resina incolora con una viscosidad de 17.600 mPas (a 23 °C). El
35 producto era bien emulsionable en agua en el caso de un contenido de materiales sólidos de aproximadamente 40 %. La emulsión era estable durante varios días.

Ejemplo 4 (de comparación): (relación de NCO/OH = 1,42:1,00)

En un matraz de vidrio de cuatro bocas con una capacidad de 2.000 ml, provisto de un refrigerante de reflujo, un
40 baño de aceite calentable, un agitador mecánico, un sistema de conducción de aire a su través (1 l/h), un termómetro interno y un embudo de goteo se dispusieron previamente 355 g de hexametileno-diisocianato y 100 mg de fenotiazina y se calentaron a 60 °C. Se añadieron 50 g de dilaurato de dibutil-estaño y se añadieron gota a gota en primer lugar 262 g de acrilato de hidroxipropilo, luego 61 g de acrilato de hidroxietilo y finalmente 313 g de metoxi-poli(etilenglicol) con la masa molecular de 750 g/mol (Pluriol® 750, de BASF SE, Ludwigshafen, Alemania) de tal manera que no se sobrepasó la temperatura de 80 °C. Se siguió agitando hasta que se hubo alcanzado el valor
45 teórico de NCO de 5,38 %. Luego se añadieron 3,01 g de N,N-dimetil-bencil-amina y se agitó durante aproximadamente 5 minutos hasta que la mezcla se hubo homogeneizado. A continuación se agregaron 4,48 g de octoato de zinc (Borchi® Kat 22 de la entidad Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania) y se agitó a 80 °C durante tanto tiempo hasta que el contenido de NCO hubo descendido por debajo de 0,2 % (es decir durante aproximadamente 16 horas). Se obtuvo una resina incolora con una viscosidad de 6.640 mPas (a 23 °C). El producto
50 en el caso de un contenido de materiales sólidos de aproximadamente 40 % se pudo emulsionar en agua sólo con dificultades y después de un breve período de tiempo se separó de nuevo en dos fases.

Se muestra que es necesaria una relación de NCO/OH más alta (lo cual conduce a un peso molecular más alto), con el fin de llegar a obtener unas emulsiones estables.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de unos alofanatos que se endurecen por radiaciones, emulsionables en agua, que tienen unos contenidos de monómeros residuales de menos que 0,5 % en peso y un contenido de NCO de menos que 1 % en peso, en el cual a partir de
- 5 A) por lo menos un compuesto que contiene grupos de isocianato,
 B) por lo menos un compuesto con funcionalidad de hidroxilo, que tiene unos grupos que reaccionan mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica (grupos que se endurecen por radiaciones),
 C) por lo menos un poli(oxialquilen)-mono-ol,
 10 E) eventualmente en presencia de un catalizador,
- se forman unos uretanos que contienen grupos NCO que tienen unos grupos que se endurecen por radiaciones, que a continuación, sin más adición de unos compuestos que contienen grupos de isocianato,
- F) se convierten químicamente en presencia de un catalizador de alofanatación y
 G) eventualmente de una amina terciaria,
- 15 siendo la relación de grupos NCO de los compuestos procedentes de A) a los grupos OH de los compuestos procedentes de B) y C) de 1,80 : 1,0 a 1,46 : 1,0,
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que como el componente D) se emplea un compuesto que tiene unos grupos reactivos con NCO que es diferente de los B y/o C), siendo la relación de los grupos NCO de los compuestos procedentes de A) a los grupos OH de los compuestos procedentes de B), C), D) de 1,80 : 1,0 a 1,46 : 1,0.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que en el componente A) se emplean hexametileno-diisocianato (HDI), isoforona-diisocianato (IPDI) y/o 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que la relación de los grupos NCO de los compuestos procedentes de A) a los grupos OH procedentes de los compuestos de B), C) y D) es de 1,7 : 1,0 a 1,47 : 1,0.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que la relación de los grupos NCO de los compuestos procedentes de A) a los grupos OH procedentes de los compuestos de B), C) y D) es de 1,65 : 1,0 a 1,48 : 1,0.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que en C) se emplean unos poli(oxialquilen)-mono-oles, que contienen una proporción de 30 a 100 % en peso de unos eslabones que se derivan del óxido de etileno.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que en el componente B) se emplean un (met)acrilato de hidroxietilo y/o un (met)acrilato de hidroxipropilo.
- 35 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que la alofanatación se realiza durante tanto tiempo hasta que el producto final tenga un contenido de NCO situado por debajo de 0,1 % en peso.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado por que se emplean: el componente A) en unas proporciones de 20 a 60 % en peso, el componente B) en unas proporciones de 25 a 50 % en peso, el componente C) en unas proporciones de 10 a 35 % en peso, el componente D) en unas proporciones de 0 a 40 % en peso, el componente E) en unas proporciones de 0 a 5 % en peso, el componente F) en unas proporciones de 0,001 a 5 % en peso y el componente G) en unas proporciones de 0 a 5 % en peso, con la condición de que la suma de los valores de % en peso de los componentes A) hasta G) ha de ser de 100.
- 40 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado por que la uretanización de los componentes A) hasta D) se lleva a cabo eventualmente en presencia de E), después de la determinación del contenido de NCO se alcanza un valor de NCO que se desvía en hasta 1 % en peso de NCO (absoluto) con respecto del contenido teórico de NCO en %, y a continuación por adición de los componentes E) y eventualmente F), sin ninguna adición ulterior de compuestos que contienen grupos de isocianato, se efectúa la alofanatación.
- 45 11. Alofanatos emulsionables en agua que se endurecen por radiaciones, que son obtenibles según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 10.
- 50 12. Utilización de los alofanatos emulsionables en agua que se endurecen por radiaciones de acuerdo con la reivindicación 11 en el caso de la producción de barnices así como de pegamentos, tintas de impresión, resinas de

moldeo por colada, masas dentales, aprestos, fotorreservas, sistemas de litografía estérea, resinas para materiales compuestos y masas de estanqueidad.

13. Agentes de revestimiento que contienen

- 5
- a) uno o varios alofanatos emulsionados en agua, que se endurecen por radiaciones, de acuerdo con la reivindicación 11,
 - b) eventualmente otros compuestos diferentes de a), que tienen unos grupos que reaccionan mediando polimerización con unos compuestos etilénicamente insaturados bajo la acción de una radiación actínica,
- 10
- c) eventualmente otros agentes aglutinantes acuosos que no son endurecibles por radiaciones,
 - d) unos agentes iniciadores,
 - e) eventualmente unos disolventes y
 - f) eventualmente unas sustancias auxiliares y aditivas.

14. Substratos que están revestidos con los agentes de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 13.