

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 460**

51 Int. Cl.:

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/78 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/81 (2006.01)

C09D 175/14 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2005** **E 05018640 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016** **EP 1634902**

54 Título: **Alofanatos de baja viscosidad con grupos endurecibles actínicamente**

30 Prioridad:

09.09.2004 DE 102004043539

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

31.05.2017

73 Titular/es:

ALLNEX IP S.À.R.L. (100.0%)

76 Grand-Rue

1660 Luxembourg, LU

72 Inventor/es:

WEIKARD, JAN, DR.;

RICHTER, FRANK, DR.;

GÜRTLER, CHRISTOPHE, DR.;

FISCHER, WOLFGANG, DR.;

SCHMITZ, JÖRG, DR. y

MUNDSTOCK, HOLGER

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 614 460 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

Alofanatos de baja viscosidad con grupos endurecibles actínicamente

La presente invención se refiere a productos de reacción, de baja viscosidad, de alcoholes que contienen grupos que, activados por efecto de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados, con poliisocianatos, a un procedimiento para su preparación y a su uso en agentes para revestimiento.

El endurecimiento de sistemas de revestimiento portadores de enlaces dobles activados por radiación actínica, por ejemplo luz UV, radiación IR o también radiación de electrones, es conocido y técnicamente acreditado. Es uno de los métodos de endurecimiento más rápidos en la tecnología de revestimientos. Por tanto, a los agentes para revestimiento basados en este principio se les denomina sistemas de endurecimiento o endurecibles por radiación o actínicamente.

Debido a las exigencias medioambientales y económicas impuestas a los sistemas de barniz modernos de utilizar la menor cantidad posible, o incluso nada, de disolvente orgánico para ajustar la viscosidad, existe el deseo de utilizar materias primas para barniz que ya sean de baja viscosidad. Son conocidos para ello, desde hace tiempo, poliisocianatos con estructura de alofanato, como se describen, entre otros, en el documento EP-A 0 682 012.

Técnicamente, estos se preparan por reacción de un alcohol mono- o polihidroxicilo con diisocianato alifático y/o cicloalifático en exceso (véanse los documentos GB-A 994 890, EP-A 0 000 194 o EP-A 0 712 840). Se realiza a continuación la eliminación de diisocianato sin reaccionar, mediante eliminación por destilación a vacío. Según el documento DE-A 198 60 041, este modo de proceder también se puede llevar a cabo con compuestos con funcionalidad OH que tienen enlaces dobles activados, por ejemplo acrilatos de hidroxialquilo, pero surgen dificultades para la preparación de productos especialmente pobres en monómeros. Puesto que el paso de destilación debe transcurrir a temperaturas de hasta 135°C para poder reducir suficientemente el contenido residual de isocianato (< 0,5% en peso de monómero residual), ya durante la purificación pueden reaccionar con polimerización enlaces dobles de iniciación térmica, con lo cual ya no se obtienen productos sin tacha.

En los documentos EP-A 0 867 457 y US-A 5 739 251 se describe la preparación de aglutinantes de curado por radiación que contienen alofanato, pobres en monómeros, a base de poliuretano. Sin embargo, estos aglutinantes no portan enlaces dobles activados, sino grupos aliléter inertes (de estructura R-O-CH₂-CH=CH₂). Por tanto, es necesario añadir diluyentes reactivos (ésteres de bajo peso molecular de ácido acrílico) que aportan la necesaria reactividad UV.

El documento EP-A 0 825 211 describe un procedimiento para construir estructuras de alofanato a partir de oxadiazintronas, pero sin conocerse derivados endurecibles por radiación con enlaces dobles activados. Solamente se menciona el uso de poliésteres que contienen maleato y/o fumarato, la posibilidad de endurecimiento por radiación no se describe.

El documento US-A 5 777 024 describe la preparación de alofanatos de baja viscosidad endurecibles por radiación, mediante una reacción de monómeros con funcionalidad hidroxil portadores de enlaces dobles activados, con grupos isocianato de poliisocianatos de isocianurato modificados con alofanato. En este caso, los radicales unidos a través de los grupos alofanato están saturados.

La formación de compuestos de alofanato por apertura de anillo de uretdionas con alcoholes es conocida fundamentalmente como mecanismo de reticulación en barnices en polvo (véase Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001, 28º, 405-419 y el documento US-A 2003 0153713). Sin embargo, las temperaturas de reacción requeridas para ello son demasiado altas (> 130°C) para una preparación específica de monómeros de endurecimiento por radiación a base de alofanato con enlaces dobles activados.

Históricamente, la reacción directa de anillos de uretdiona con alcoholes para dar alofanatos se investigó por primera vez para barnices bicomponente de poliuretano exentos de isocianato, que contenían disolventes. Esta reacción carece de importancia técnica si no se cataliza, a causa de su baja velocidad de reacción (F. Schmitt, Angew. Makromol. Chem. (1989), 171, pp. 21-38). Sin embargo, con catalizadores apropiados la reacción de reticulación entre endurecedores de uretdiona basados en HDI y polioles comenzaría 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), pp. 77-89). Hasta la fecha no se ha publicado la estructura de estos catalizadores. Tampoco se conocen hasta la fecha productos comerciales para cuya preparación se utilice esta reacción.

El documento EP1475399A1 se refiere a composiciones de barniz en polvo de poliuretano que contienen grupos uretdiona, sólidas, que contienen al menos un catalizador de la fórmula [NR¹R²R³R⁴]⁺ [R⁵COO]⁻, donde R¹ - R⁴, significan, simultáneamente o de manera independiente entre sí, radicales alquilo, arilo, aralquilo, heteroarilo, alcóxialquilo, en cada caso lineales o ramificados, sin puentear o puenteados con otros radicales R¹ - R⁴, con formación de ciclos, biciclos o triciclos y los átomos de puenteamiento pueden ser, además de carbono, también heteroátomos, con 1-18 átomos de carbono y cada radical R¹ - R⁴ puede tener, además, aún uno o varios grupos

alcohol, amino, éster, ceto, tio, uretano, urea, alofanato, enlaces dobles, enlaces triples o átomos de halógeno, y R⁵ representa un radical alquilo, arilo, aralquilo, heteroarilo, alcoialquilo, lineal o ramificado, con 1-18 átomos de carbono y, además, aún uno o varios grupos alcohol, amino, éster, ceto, tio, uretano, urea, alofanato, enlaces dobles, enlaces triples o átomos de halógeno, que endurecen a bajas temperaturas de ahornado, a procedimientos para preparar tales composiciones y a su uso para preparar materiales sintéticos, en particular revestimientos de barniz en polvo que se reticulan para formar películas de barniz de alto brillo o mates, estables frente a la luz y las condiciones atmosféricas.

El documento WO 00/39183 A1 publica compuestos con grupos isocianato o grupos isocianato encubiertos, grupos alofanato y enlaces dobles C-C polimerizables radicalmente, estando los enlaces dobles C-C activados por un grupo carbonilo o un átomo de O en una función éter, unidos directamente a los mismos (enlaces dobles activados), derivados de poliisocianatos y alcoholes A, que además del grupo alcohol portan también un enlace doble activado (compuestos (I)), así como preparaciones endurecibles por radiación y agentes para revestimiento que contienen los compuestos (I) y procedimientos y usos relacionados con los mismos.

El documento DE10205608 A1 publica composiciones de barniz en polvo de poliuretano que contienen grupos uretdiona, sólidas, que endurecen a bajas temperaturas de ahornado, procedimientos para preparar tales composiciones y su uso para preparar materiales sintéticos, en especial revestimientos de barniz en polvo, que reticulan para formar películas de barniz de alto brillo o mates, estables frente a la luz y las condiciones atmosféricas.

El documento US 5739251 A publica poliuretanos etilénicamente insaturados que contienen grupos alofanato, precursores insaturados que contienen grupos isocianato de estos poliuretanos y el uso de los poliuretanos como aglutinantes en composiciones monocomponentes para revestimiento.

Resumiendo, se puede afirmar que en el estado de la técnica no se describe explícitamente la preparación de alofanatos de baja viscosidad con endurecimiento por radiación, mediante una reacción de apertura de anillo de alcoholes, portadores de enlaces dobles activados, con uretdionas, utilizando sales de amonio o de fosfonio de ácidos carboxílicos alifáticos o cicloalifáticos como catalizadores, a temperaturas $\leq 130^{\circ}\text{C}$.

Sorprendentemente, se ha hallado ahora que, a partir de la reacción de uretdionas con alcoholes olefinicamente insaturados que contienen enlaces dobles preferiblemente activados, utilizando sales de amonio o de fosfonio de ácidos carboxílicos alifáticos o cicloalifáticos como catalizadores, se pueden obtener ya a temperaturas $\leq 130^{\circ}\text{C}$ alofanatos de baja viscosidad con endurecimiento por radiación, con bajas proporciones de monómero residual, que preferiblemente presentan viscosidades inferiores a 100.000 mPas, medidas a 23°C .

Es objeto de la invención, por tanto, un procedimiento para preparar aglutinantes con endurecimiento por radiación que contienen grupos alofanato, en el cual se hacen reaccionar a temperaturas $\leq 130^{\circ}\text{C}$

- A) uno o varios compuestos que contienen grupos uretdiona con
- B) uno o varios compuestos con funcionalidad OH que tienen grupos (grupos de endurecimiento por radiación) que por efecto de radiación actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados,
- C) eventualmente otros compuestos reactivos frente a grupos NCO, en presencia de
- D) uno o varios compuestos que contienen al menos una sal de amonio o de fosfonio tetrasustituida de un ácido carboxílico alifático o cicloalifático como catalizador y
- E) uno o varios estabilizantes y opcionalmente sustancias auxiliares y aditivos

con apertura del anillo de uretdiona para formar grupos alofanato, en donde la proporción de los grupos OH del componente B) con respecto a la suma de grupos NCO y uretdiona de A) vale de 1,5:1,0 a 1,0:1,9; primeramente se hace reaccionar A) con B) hasta la completa reacción de los grupos NCO –pudiendo estar ya presentes E) o partes de ello– para, a continuación, mediante la adición de D) y además, eventualmente, mediante ajuste de la temperatura, iniciar la reacción de los grupos uretdiona de A) con B); los alofanatos insaturados que se pueden obtener presentan contenidos de monómeros de di- o triisocianato libres inferiores a 0,5% en peso, preferiblemente inferiores a 0,1% en peso; y la reacción del componente A) con B) y otros compuestos C) reactivos frente a grupos NCO concluye cuando todos los grupos NCO han reaccionado conforme a las relaciones estequiométricas elegidas con grupos reactivos frente a NCO de B) y C) y todos los grupos uretdiona han reaccionado, conforme a las relaciones estequiométricas elegidas, con los grupos hidroxilo de B).

Además, son un objeto de la invención los aglutinantes que se pueden obtener por el procedimiento según la invención.

En el componente A) se pueden emplear todos los compuestos orgánicos que presenten al menos un grupo uretdiona.

Se prefieren los compuestos que se pueden obtener mediante dimerización catalítica de di- o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos por procedimientos en sí conocidos (véase J. Prakt. Chem. 1994, 336, páginas 196-198).

5 Son diisocianatos adecuados, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), diisocianato de trimetilhexano, 1,3- y 1,4-bis-isocianatometilciclohexano, diisocianato de isoforona (IPDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 1,3- y 1,4-diisocianatos de xilileno (producto comercial XDI de la empresa Takeda, Japón), 4,4'-diisocianato de difenilmetano y 2,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno (TDI), o mezclas de los mismos. Se prefiere 1,6-diisocianatohexano.

10 Se emplean como catalizadores en este caso, por ejemplo: trialquilfosfinas, dimetilaminopiridinas, tris-(dimetilamino)-fosfina.

15 El resultado de la reacción de dimerización depende, de manera conocida para el técnico, del catalizador utilizado, de las condiciones de procedimiento y de los diisocianatos empleados. En particular, pueden resultar productos que tienen por término medio más de un grupo uretdiona por molécula, estando sujeto a una distribución el número de grupos uretdiona. Dependiendo del catalizador usado, de las condiciones del procedimiento y de los diisocianatos empleados, también resultan mezclas de productos que, además de uretdionas, presentan también otras unidades estructurales, por ejemplo isocianurato y/o iminoxadiazindiona.

Se pueden obtener productos especialmente preferidos mediante la dimerización catalítica de HDI, y presentan un contenido de HDI libre inferior a 0,5% en peso; un contenido de NCO de 17 a 25% en peso, preferiblemente de 21 a 24% en peso, y una viscosidad a 23°C de 20 a 500 mPas, preferiblemente de 50 a 200 mPas.

20 Los compuestos con funcionalidad NCO que por regla general se pueden obtener por dimerización catalítica se utilizan con preferencia directamente como parte del componente A), pero en principio también se pueden someter primeramente a reacción adicional y solo después utilizarse en A). Esto puede consistir, por ejemplo, en un bloqueo de los grupos NCO libres o la reacción posterior de grupos NCO con compuestos di- o polifuncionales reactivos con NCO para formar estructuras de iminoxadiazindiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, urea, oxadiazintrona, oxazolidinona, acilurea o carbodiimida. Con ello se obtienen compuestos de peso molecular superior que contienen grupos uretdiona que, dependiendo de las proporciones elegidas, pueden contener grupos NCO o bien pueden estar exentos de grupos NCO.

30 Son agentes bloqueantes adecuados, por ejemplo, alcoholes, lactamas, oximas, ésteres malónicos, alquilacetatoacetatos, triazoles, fenoles, imidazoles, pirazoles y aminas, por ejemplo butanonoxima, diisopropilamina, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, malonato de dietilo, acetoacetato de etilo, acetoxoxima, 3,5-dimetilpirazol, ϵ -caprolactama, N-terc.-butilbencilamina, éster carboxietílico de ciclopentanona o cualquier mezcla de estos agentes de bloqueo. La metódica para bloquear grupos NCO es bien conocida para el técnico y se describe de manera ilustrativa en Progress in Organic Coatings 1999, 36, 148-172.

35 Pueden ser compuestos di- o polifuncionales reactivos con NCO, para derivatizar las uretdionas utilizadas en A), los di- y/o poliisocianatos antes mencionados, y además alcoholes sencillos di- o polifuncionales tales como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, los butanodiolos isómeros, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-etilhexanodiol y tripropilenglicol, o también derivados alcoxilados de estos alcoholes. Son alcoholes dihidroxílicos preferidos 1,6-hexanodiol, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Son alcoholes trihidroxílicos adecuados glicerol o trimetilolpropano o sus derivados alcoxilados. Son alcoholes tetrahidroxílicos pentaeritritol o sus derivados alcoxilados.

Se entiende por radiación actínica la radiación electromagnética ionizante, en especial radiación de electrones, radiación UV y también la luz visible (Roche Lexikon Medizin, 4ª edición; Urban & Fischer Verlag, Munich 1999).

45 Grupos (grupos de endurecimiento por radiación) que, por efecto de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados son, por ejemplo, grupos vinilo, éter vinílico, propenilo, alilo, maleilo, fumarilo, maleimido, dicitlopentadienilo, acrilamido, acrilo y metacrilo, empleándose preferiblemente en los compuestos del componente B) grupos activados de este tipo tales como grupos éter vinílico, acrilato y/o metacrilato, de manera especialmente preferible grupos acrilato.

50 Son compuestos del componente B) adecuados que contienen grupos hidroxilo, por ejemplo, (met)acrilato de 2-hidroxiethyl, poli(mono(met)acrilato de óxido de etileno) (por ejemplo, PEA6/PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido), poli(mono(met)acrilato de óxido de propileno) (por ejemplo, PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido), poli(mono(met)acrilato de óxido de alquileno) (por ejemplo, PEM63P, Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido), poli(mono(met)acrilatos de ϵ -caprolactona) (por ejemplo, Tone M100® (Dow, Schwalbach, Alemania), (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, éter vinílico de hidroxi-butilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, los monoacrilatos, diacrilatos o, en lo posible, acrilatos superiores con funcionalidad hidroxil como, por ejemplo, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol o penta(met)acrilato de dipentaeritritol, a los que se puede acceder por reacción de alcoholes polihidroxílicos eventualmente alcoxilados, tales como trimetilolpropano, glicerol,

pentaeritritol, dipentaeritritol.

Son asimismo adecuados como constituyente de B) alcoholes que se obtienen de la reacción de ácidos que contienen enlaces dobles con, eventualmente, compuestos epoxídicos que contienen enlaces dobles, así por ejemplo los productos de reacción de ácido (met)acrilico con (met)acrilato de glicidilo o éter diglicídico de bisfenol A.

- 5 Además, también se pueden emplear alcoholes insaturados que se obtienen de la reacción de anhídridos de ácido, eventualmente insaturados, con compuestos hidroxílicos y epoxídicos que contienen eventualmente grupos acrilato. Son estos, por ejemplo, los productos de reacción de anhídrido maleico con (met)acrilato de 2-hidroxietilo y (met)acrilato de glicidilo.

- 10 De manera especialmente preferible, los compuestos del componente B) corresponden al tipo antes mencionado y presentan una funcionalidad OH de 0,9 a 1,1.

De manera muy especialmente preferible, se emplean en B) compuestos del tipo antes mencionado con grupos hidroxilo primarios. Son estos, preferiblemente, acrilato de 2-hidroxietilo y acrilato de 4-hidroxibutilo.

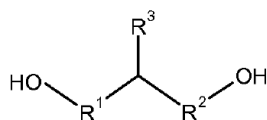
- 15 Además de los compuestos insaturados con funcionalidad OH del componente B), en el procedimiento según la invención también se pueden emplear otros compuestos C) que sean distintos de los de B) y presenten grupos reactivos con NCO, por ejemplo OH, SH o NH.

Estos pueden ser, por ejemplo, compuestos con funcionalidad NH o SH con grupos que, por efecto de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados.

- 20 Además, pueden incorporarse grupos con acción hidrofílica, especialmente si se prevé el uso de un medio acuoso, por ejemplo en un barniz acuoso. Los grupos con acción hidrofílica son grupos iónicos que pueden ser de naturaleza catiónica o aniónica y/o grupos hidrófilos no iónicos. Son compuestos con acción dispersante de manera catiónica, aniónica o no iónica los que contienen, por ejemplo, grupos sulfonio, amonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato, fosfonato o los grupos (grupos potencialmente iónicos) que pueden transformarse en los grupos antes mencionados mediante formación de sal o grupos poliéter y pueden integrarse mediante grupos existentes reactivos con isocianato. Son grupos reactivos con isocianato adecuados, preferidos, los grupos hidroxilo y amino.

- 25 Son compuestos que contienen grupos iónicos o potencialmente iónicos adecuados, por ejemplo, ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos, así como ácidos mono- y dihidroxifosfónicos o ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales, tales como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipivalico, N-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiamino-propil- o butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamino-β-etilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, Ejemplo 1) y sus sales alcalinas y/o de amonio, el aducto de bisulfito de sodio a 2-buten-1,4-diol, polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, por ejemplo descrito en el documento DE-A 2 446 440 (páginas 5-9, fórmula I-III) así como elementos estructurales que pueden convertirse en grupos catiónicos, como N-metildietanolamina como componentes estructurales hidrófilos. Son compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferidos los que poseen grupos carboxilo o carboxilato y/o sulfonato y/o grupos amonio. Son compuestos iónicos especialmente preferidos aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, como las sales de N-(2-aminoetil)-β-alanina, el ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, o del producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, Ejemplo 1) y también del ácido dimetilolpropiónico.

- 40 Son compuestos con acción hidrofílica de manera no iónica, adecuados, por ejemplo, poli(éteres de oxalquileno) que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen una proporción de 30% en peso a 100% en peso de elementos estructurales que se derivan de óxido de etileno. Entran en consideración poliéteres de estructura lineal con una funcionalidad de 1-3, pero también compuestos de la fórmula general (I),



Fórmula (I)

- 45 en la cual

R¹ y R², de manera independiente entre sí, significan en cada caso un radical divalente alifático, cicloalifático o aromático con 1 a 18 átomos de C que pueden estar interrumpidos por oxígeno y/o átomos de nitrógeno, y

R³ representa un radical de poli(óxido de etileno) terminado en alcoxi.

- 50 Son también compuestos con acción hidrofílica de manera no iónica, adecuados, por ejemplo polieteralcoholes

de poli(óxido de alquileo) que presentan en promedio estadístico de 5 a 70, preferiblemente de 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, como los accesibles de manera en sí conocida por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo, en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, Verlag Chemie, Weinheim, pp. 31-38).

- 5 Son moléculas iniciadoras adecuadas, por ejemplo, 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 metilciclohexanoles isómeros o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfúrico, éter monoalquilico de dietilenglicol como éter monobutílico de dietilenglicol, por ejemplo, alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles o metoxifenoles isómeros, alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anísico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitlohexilamina, así como aminas secundarias heterocíclicas tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Son moléculas iniciadoras preferidas los monoalcoholes saturados. De manera especialmente preferible se utiliza éter monobutílico de dietilenglicol como molécula iniciadora.

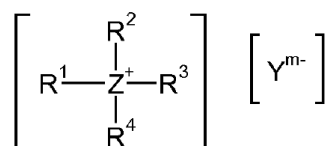
Son óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación, en especial, óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden emplearse en cualquier orden de secuencia o también mezclados en la reacción de alcoxilación.

- 20 En el caso de los poliéteralcoholes de poli(óxido de alquileo) se trata de poliéteres de poli(óxido de etileno) puros o poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos, cuyas unidades de óxido de alquileo se componen en al menos 30% en moles, preferiblemente en al menos 40% en moles de unidades de óxido de etileno. Son compuestos no iónicos preferidos poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos monofuncionales que presentan al menos 40% en moles de unidades de óxido de etileno y como máximo 60% en moles de unidades de óxido de propileno.
- 25 Especialmente en caso de utilizar un agente hidrofizante que contenga grupos iónicos debe comprobarse su influencia sobre el efecto del catalizador D). Por esta razón se prefieren compuestos no iónicos como agentes hidrofizantes.

- Como compuestos del componente de catalizador D) se pueden utilizar en principio, además de las sales de amonio o de fosfonio de ácidos carboxílicos alifáticos de uso según la invención, también los compuestos en sí conocidos por el técnico para la catálisis de la reacción de grupos isocianato con grupos reactivos con isocianato, por separado o bien en cualquier mezcla entre sí.

- A modo de ejemplo se mencionarán en la presente memoria aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-endoetilenpiperazina, N-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilaminociclohexano, N,N'-dimetilpiperazina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) o sales metálicas tales como cloruro de hierro(III), octoato de estaño(II), etilcaproato de estaño(II), palmitato de estaño(II), dilaurato de dibutilestaño(IV), diacetato de dibutilestaño(IV) y glicolato de molibdeno o cualquier mezcla de tales catalizadores.

Las sales de amonio o de fosfonio tetrasustituidas de ácidos carboxílicos alifáticos o cicloalifáticos del componente D) corresponden preferiblemente a la fórmula general (II),



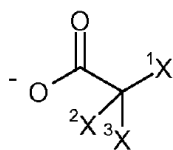
Fórmula (II)

- 40 en la cual

Z representa nitrógeno o fósforo,

R¹, R², R³, R⁴, de manera independiente entre sí, son hidrógeno o radicales alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos iguales o diferentes, con hasta 24 átomos de carbono e

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



Fórmula (III)

en la cual

- 5 1X , 2X , 3X , de manera independiente entre sí, son sustituyentes seleccionados del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, grupo ciano, hidroxilo, amida, éter, éster, tioéter, cetona, aldehído y carboxilato, así como radicales alifáticos o cicloalifáticos con hasta 24 átomos de carbono, que eventualmente son parte de sistemas cíclicos o policíclicos.

Como sales de amonio o de fosfonio tetrasustituidas de ácidos carboxílicos alifáticos o cicloalifáticos de la fórmula (II) se prefieren especialmente carboxilatos de tetraalquilamonio, que preferiblemente se basan en ácidos carboxílicos alifáticos con radicales alquilo ramificados sin otros grupos funcionales.

- 10 Son carboxilatos de tetraalquilamonio especialmente preferidos 2-etilhexanoato de tetrabutilamonio, pivalato de tetrabutilamonio, 2-etilhexanoato de colina, pivalato de colina, 2-etilhexanoato de metilcolina y/o pivalato de metilcolina, cuya preparación se describe en el documento US 5,691,440.

En una forma preferida de realización de la invención, en D) se utilizan exclusivamente carboxilatos del tipo mencionado en lo que antecede, como único compuesto del componente D).

- 15 También es posible aplicar los catalizadores D) sobre materiales de soporte mediante métodos conocidos por el técnico, y utilizarlos como catalizadores heterogéneos.

- 20 Ventajosamente, se pueden disolver los compuestos del componente de catalizador D) en uno de los componentes que participan en el procedimiento o en una parte de estos. En especial, los carboxilatos a utilizar según la invención se disuelven muy bien en los acrilatos de hidroxialquilo polares, de manera que se puede dosificar D) en forma líquida como disolución concentrada disuelto en pequeñas cantidades de B).

En el procedimiento según la invención se emplea el componente de catalizador D) típicamente en cantidades de 0,001 a 5,0% en peso, preferiblemente de 0,01 a 2,0% en peso y de manera especialmente preferible de 0,05 a 1,0% en peso referidas al contenido de sólidos del producto del procedimiento.

- 25 Como constituyentes del componente E) se pueden emplear en el procedimiento según la invención, por ejemplo, disolventes o diluyentes reactivos.

- 30 Los disolventes adecuados son inertes frente a los grupos funcionales del producto del procedimiento presentes desde el momento de la adición hasta el fin del procedimiento. Son adecuados, por ejemplo, disolventes utilizados en la tecnología de barnices, tales como hidrocarburos, cetonas y ésteres, por ejemplo tolueno, xileno, isooctano, acetona, butanona, metilisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de butilo, tetrahidrofurano, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, pero se prefiere no añadir ningún disolvente.

- 35 Como diluyentes reactivos se pueden utilizar conjuntamente compuestos que también (co)polimerizan durante el endurecimiento por UV y con ello se integran en la red de polímero y son inertes frente a grupos NCO. Tales diluyentes reactivos se describen a modo de ejemplo en P.K.T. Oldring (compilador), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, volumen 2, 1991, SITA Technology, Londres, pp. 237-285. Pueden ser ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, preferiblemente de ácido acrílico, con alcoholes mono- o polifuncionales. Son adecuados como alcoholes, por ejemplo, los butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanoles isómeros; además alcoholes cicloalifáticos tales como isoborneol, ciclohexanol y ciclohexanoles alquilados; dicitopentanol, alcoholes arilalifáticos tales como fenoxietanol y nonilfeniletanol, así como alcoholes tetrahidrofurfurílicos. Además, pueden utilizarse derivados alcoxilados de estos alcoholes. Son alcoholes dihidroxílicos adecuados, por ejemplo, alcoholes tales como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, los butanodiolos isómeros, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-etilhexanodiol y tripropilenglicol o también derivados alcoxilados de estos alcoholes. Son alcoholes dihidroxílicos preferidos 1,6-hexanodiol, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Son alcoholes trihidroxílicos adecuados glicerol o trimetilolpropano o sus derivados alcoxilados. Son alcoholes tetrahidroxílicos pentaeritritol o sus derivados alcoxilados.

- 45 Los aglutinantes según la invención deben estabilizarse frente a una polimerización prematura. Por tanto, como constituyente del componente E) se añaden antes y/o durante la reacción preferiblemente estabilizantes fenólicos que inhiben la polimerización. Se utilizan en este caso fenoles tales como para-metoxifenol, 2,5-di-terc.-butilhidroquinona o 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol. También son adecuados para la estabilización compuestos de N-oxilo, por ejemplo 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-óxido (TEMPO) o sus derivados. Del mismo modo, también se pueden integrar químicamente los estabilizantes en el aglutinante, y en este caso son adecuados compuestos de las clases antes mencionadas, especialmente si llevan aún más grupos alcohol alifáticos libres o grupos amino primarios

o secundarios y con ellos se pueden unir químicamente a compuestos del componente A) a través de grupos uretano o urea. Es especialmente adecuado para ello 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina-N-óxido. Se prefieren estabilizantes fenólicos, en especial para-metoxifenol y/o 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol.

5 Por el contrario, en E) se emplean con menor preferencia otros estabilizantes, por ejemplo compuestos de la clase de los HALS (del inglés "hindered amine light stabilizers", o fotoestabilizantes de amina impedida) ya que, como se sabe, no permiten una estabilización tan eficaz y más bien pueden conducir a una polimerización radicalica "latente" de grupos insaturados.

10 Para estabilizar frente a la polimerización prematura la mezcla de reacción, en especial los grupos insaturados, se puede introducir en y/o sobre la mezcla de reacción un gas que contenga oxígeno, preferiblemente aire. Se prefiere que el gas tenga una proporción de humedad lo más baja posible con el fin de evitar una reacción no deseada en presencia de isocianato.

Por regla general, durante la preparación de los aglutinantes según la invención se añade un estabilizante y al final se repite la estabilización con un estabilizante fenólico para alcanzar una estabilidad a largo plazo y, eventualmente, se satura con aire el producto de reacción.

15 En el procedimiento según la invención se emplea el componente de estabilizante típicamente en cantidades de 0,001 a 5,0% en peso, preferiblemente de 0,01 a 2,0% en peso y de manera especialmente preferible de 0,05 a 1,0% en peso, referidas al contenido de sólidos del producto del procedimiento.

La proporción de grupos OH del componente B) con respecto a la suma de grupos NCO y uretdiona de A) vale de 1,5:1,0 a 1,0:1,9, preferiblemente 1,0:1,0 a 1,0:1,9 y de manera especialmente preferible 1,0:1,0 a 1,0:1,2.

20 El procedimiento según la invención se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas de 20 a 130°C, de manera especialmente preferible 40 a 100°C, y de manera muy especialmente preferible 80 a 90°C.

25 Habitualmente, los grupos NCO eventualmente presentes reaccionan más rápidamente con los grupos hidroxilo del componente B) que los grupos uretdiona del componente A). Por tanto, si en B) están presentes varios constituyentes distintos es posible controlar análogamente la uretanización y alofanatización mediante el orden de adición de los constituyentes, de manera que se incorpore preferiblemente un constituyente de B) durante la uretanización, mientras que el añadido en último lugar se incorpore preferiblemente durante la alofanatización.

30 La reacción del componente A) con B) y otros compuestos C) reactivos frente a grupos NCO concluye cuando todos los grupos NCO han reaccionado conforme a las relaciones estequiométricas elegidas con grupos reactivos frente a NCO de B) y C) y todos los grupos uretdiona han reaccionado, conforme a las relaciones estequiométricas elegidas, con los grupos hidroxilo de B).

No obstante, también es posible concluir la alofanatización mediante adición de compuestos que desactivan el catalizador (por ejemplo ácidos fuertes tales como ésteres ácidos de ácido fosfórico) o adición de otros compuestos que contengan isocianato, que captan los compuestos restantes del componente B).

35 Es irrelevante que el procedimiento según la invención se lleve a cabo de manera continua, por ejemplo en una mezcladora estática, extrusora o amasadora, o de manera discontinua, por ejemplo en un reactor agitado.

Preferiblemente, el procedimiento según la invención se lleva a cabo en un reactor agitado.

40 El transcurso de la reacción se puede seguir mediante aparatos de medida adecuados instalados en el recipiente de reacción y/o por medio de análisis de muestras extraídas. El técnico conoce procedimientos adecuados. Se trata, por ejemplo, de mediciones de la viscosidad, mediciones del índice de refracción, del contenido de OH, cromatografía de gases (CG), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopía de infrarrojo (IR) y espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR). Se prefiere el control por IR de grupos NCO libres eventualmente presentes (para grupos NCO alifáticos, bandas a aproximadamente $\nu = 2.272 \text{ cm}^{-1}$), así como especialmente de grupos uretdiona (por ejemplo, bandas para uretdionas basadas en hexametilendiisocianato a $\nu = 1.761 \text{ cm}^{-1}$) y análisis por CG para compuestos sin reaccionar de B) y C).

45 Según la invención se hace reaccionar primeramente A) con B) hasta la completa reacción de los grupos NCO, pudiendo estar ya presentes E) o partes de ello. A continuación se inicia la reacción de los grupos uretdiona de A) con B) mediante la adición de D) y además, eventualmente, mediante ajuste de la temperatura.

50 En una forma de realización especialmente preferida tiene lugar la reacción de los grupos isocianato y de los grupos uretdiona con un exceso de grupos hidroxilo del componente B. A continuación, los grupos hidroxilo que quedan después de la reacción de A) con B) con catálisis de D) se hacen reaccionar, con uretanización, preferiblemente con otros compuestos que contienen isocianato, en especial con los descritos como posibles constituyentes del componente B).

Los alofanatos insaturados que se pueden obtener por el procedimiento según la invención tienen preferiblemente

viscosidades, medidas con un viscosímetro de cono-placa a 23°C, de ≤ 100.000 mPas, de manera especialmente preferible ≤ 75.000 mPas.

5 Los alofanatos insaturados que se pueden obtener por el procedimiento según la invención tienen preferiblemente pesos moleculares medios en número M_n de 600 a 3.000 g/mol, de manera especialmente preferible 750 a 1.500 g/mol.

Los alofanatos insaturados que se pueden obtener por el procedimiento según la invención tienen contenidos de monómeros de di- y/o triisocianato libres inferiores a 0,5% en peso, preferiblemente inferiores a 0,1% en peso.

10 Los aglutinantes de la invención se pueden utilizar para preparar revestimientos y barnices, así como materiales adhesivos, tintas de impresión, resinas para colada, masas dentales, aprestos, materiales fotorresistentes, sistemas para estereolitografía, resinas para materiales compuestos y masas para obturación. No obstante, en el caso de la adhesión o la obturación constituye un requisito el que, en el caso del endurecimiento por radiación UV, al menos uno de los dos sustratos a adherir o a obturar entre sí sea permeable a la radiación UV, es decir, transparente. En el caso de la radiación de electrones se debe procurar una suficiente permeabilidad a los electrones. Se prefiere el uso en barnices y revestimientos.

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

- a) uno o varios aglutinantes que se pueden obtener según la invención,
- b) eventualmente uno o varios poliisocianatos con grupos isocianato libres o bloqueados que están exentos de grupos que, por efecto de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados,
- 20 c) eventualmente otros compuestos distintos de los de a) que tienen grupos que, por efecto de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados, y eventualmente grupos NCO libres o bloqueados,
- d) eventualmente uno o varios compuestos que contienen hidrógeno activo, que reaccionan con isocianato,
- e) iniciadores,
- 25 f) eventualmente disolventes y
- g) eventualmente sustancias auxiliares y aditivos.

30 Los poliisocianatos del componente b) son en sí conocidos para el técnico. En la presente memoria se utilizan preferiblemente compuestos eventualmente modificados con grupos isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona y/o iminooxadiazindiona, a base de diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano y/o diisocianato de trimetilhexametileno.

En este caso los grupos NCO también pueden estar bloqueados, empleándose como agentes bloqueantes los compuestos ya mencionados en la descripción del componente A).

35 Entre los compuestos del componente c) se cuentan compuestos tales como, en especial, uretanoacrilatos preferiblemente a base de diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano y/o diisocianato de trimetilhexametileno, que eventualmente pueden estar modificados con grupos isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona y/o iminooxadiazindiona, que no presentan funciones que contengan hidrógeno activo, reactivas frente a grupos isocianato.

Están disponibles comercialmente uretanoacrilatos que contienen NCO de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, como Roskydal® UA VP LS 2337, Roskydal® UA VP LS 2396 o Roskydal® UA XP 2510.

40 Además, se pueden utilizar como constituyente de c) los diluyentes reactivos ya descritos y conocidos en la tecnología de los revestimientos de endurecimiento por radiación, siempre que no contengan grupos reactivos con grupos NCO.

45 Los compuestos del componente d) pueden ser saturados o insaturados. Las funcionalidades químicas que reaccionan con grupos NCO son funcionalidades que contienen átomos de hidrógeno activados, tales como hidroxilo, amina o tiol.

Se prefieren compuestos polihidroxicos saturados, por ejemplo polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles, poli(met)acrilatopolioles, poliuretanolioles, en sí conocidos a partir de la tecnología de revestimientos, de la adhesión, de las tintas de impresión o de las masas para obturación, que no tienen grupos que, por efecto de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados.

50 Son compuestos con funcionalidad hidroxil insaturados, por ejemplo, los epoxiacrilatos, poliesteracrilatos, polieter

acrilatos, uretanoacrilatos y poliácridatos acrilados conocidos en la tecnología de los revestimientos de endurecimiento por radiación, que presentan un índice de OH de 30 a 300 mg de KOH/g.

Se pueden utilizar como constituyente de d), además, los diluyentes reactivos ya descritos y conocidos en la tecnología de los revestimientos de endurecimiento por radiación, siempre que contengan grupos reactivos con NCO.

Como iniciadores del componente e) para una polimerización radicalica se pueden emplear iniciadores activables por radiación y/o térmicamente. En este caso se prefieren fotoiniciadores que se activan por luz UV o visible. Los fotoiniciadores son compuestos en sí conocidos, distribuidos comercialmente, distinguiéndose entre iniciadores unimoleculares (tipo I) y bimoleculares (tipo II). Son sistemas (de tipo I) adecuados compuestos cetónicos aromáticos, por ejemplo benzofenonas en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. También son adecuados iniciadores (de tipo II) como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, por ejemplo óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres de ácido fenilgloxílico, canfoquinona, α -aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas y α -hidroxialquilfenonas.

Los iniciadores, que se utilizan en cantidades entre 0,1% y 10% en peso, preferiblemente de 0,1% a 5% en peso, referidas al peso del aglutinante de barniz, pueden utilizarse como sustancia separada o bien, debido a efectos sinérgicos frecuentemente más ventajosos, también en combinación entre sí.

Si se utilizan radiaciones de electrones en lugar de radiación UV, entonces no se necesita fotoiniciador. Como sabe el técnico, la radiación de electrones se genera por emisión térmica y se acelera mediante una diferencia de potencial. Los electrones de alta energía chocan después con una lámina de titanio y se desvían hacia los aglutinantes a endurecer. Los principios generales del endurecimiento por radiaciones de electrones se describen con detalle en "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints", volumen 1, P.K.T. Oldring (compilador), SITA Technology, Londres, Inglaterra, pp. 101-157, 1991.

En caso de un endurecimiento térmico de los enlaces dobles activados, este puede tener lugar también con adición de formadores de radicales libres que se descomponen térmicamente. Por ejemplo son adecuados, como sabe el técnico, compuestos peroxídicos tales como dialcoxidocarbonatos, por ejemplo peroxidocarbonato de bis(4-terc.-butilciclohexilo); peróxidos de dialquilo como, por ejemplo, peróxido de dilaurilo, perésteres de ácidos aromáticos o alifáticos como, por ejemplo, perbenzoato de terc.-butilo o peroxi-2-etilhexanoato de terc.-amilo, peróxidos inorgánicos como, por ejemplo, peroxidisulfato de amonio o peroxidisulfato de potasio, peróxidos orgánicos como, por ejemplo, 2,2-bis(terc.-butilperoxi)butano, peróxido de dicumilo, hidroperóxido de terc.-butilo o también compuestos azo tales como 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamida], 1-[(ciano-1-metiletil)azo]formamida, 2,2'-azobis(N-butil-2-metilpropionamida), 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metilpropionamida), 2,2'-azobis[2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida], 2,2'-azobis[2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida. También son posibles 1,2-difeniletanos muy sustituidos (benzopinacoles) como, por ejemplo, 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano, 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-etanodiol o también sus derivados sililados.

También es posible utilizar una combinación de iniciadores activables por luz UV y térmicamente.

Entre las sustancias auxiliares y aditivos del componente e) se cuentan disolventes del tipo antes mencionado en E).

Además, para incrementar la estabilidad frente a las condiciones atmosféricas de la capa de barniz endurecida, también pueden estar contenidos en e) absorbentes de UV y/o estabilizantes de HALS. Se prefiere la combinación. Los primeros deben tener un intervalo de absorción de 390 nm como máximo, como tipos de trifeniltriazina (por ejemplo, Tinuvin® 400 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania)), benzotriazoles como Tinuvin® 622 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania) o dianilidas de ácido oxálico (por ejemplo Sanduvor® 3206 (Clariant, Muttenz, Suiza)) y se añaden a razón de 0,5% - 3,5% en peso, referidos a la resina sólida. Están disponibles comercialmente estabilizantes de HALS adecuados (Tinuvin® 292 o Tinuvin® 123 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania) o Sanduvor® 3258 (Clariant, Muttenz, Suiza). Son cantidades preferidas 0,5%-2,5% en peso, referidas a la resina sólida.

También pueden estar contenidos en e) pigmentos, colorantes, materiales de carga, aditivos de nivelación y de desaireación.

Además, si fuera necesario, pueden estar contenidos en e) los catalizadores conocidos de la química de poliuretanos para acelerar la reacción NCO/OH. Son estos, por ejemplo, sales de estaño o de cinc o compuestos organoestánicos, jabones de estaño y/o de cinc como, por ejemplo, octoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño o aminas terciarias como, por ejemplo, diazabiciclo[2.2.2]octano (DABCO).

La aplicación de los agentes de revestimiento según la invención sobre el material a revestir se lleva a cabo con los métodos habituales y conocidos en la tecnología de revestimientos, por ejemplo rociado, aplicación con rasqueta, con rodillo, vertido, inmersión, proyección, con brocha o pulverización, o mediante técnicas de impresión tales como la serigrafía, huecogrado, flexografía o impresión offset, así como mediante métodos de transferencia.

5 Son sustratos adecuados, por ejemplo, madera, metal, también especialmente metal como se usa en las aplicaciones del denominado barnizado de alambres, de bobinas, de latas o de recipientes, y además material sintético, también en forma de láminas, especialmente ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM y UP (abreviaturas según DIN 7728T1), papel, cuero, tejidos, fieltro, vidrio, 10 madera, materiales de madera, corcho, sustratos unidos inorgánicamente tales como placas de madera y fibrocemento, conjuntos electrónicos o sustratos minerales. También se pueden barnizar sustratos que están compuestos por materiales distintos de los antes mencionados, o sustratos ya revestidos tales como automóviles, aviones o barcos y también sus piezas, especialmente carrocerías o piezas de montaje. También es posible aplicar el agente de revestimiento solo temporalmente sobre un sustrato, después endurecerlo de modo parcial o total y, eventualmente, desprenderlo de nuevo para preparar láminas, por ejemplo.

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

15 A continuación o simultáneamente se pueden realizar consecutiva o simultáneamente el o los procesos de endurecimiento térmico y fotoquímico eventualmente necesarios.

En caso necesario, el endurecimiento térmico se puede efectuar a temperatura ambiente o también a temperatura elevada, preferiblemente a 40 hasta 160°C, preferiblemente a 60 hasta 130°C y de manera especialmente preferible a 80 hasta 110°C.

20 Cuando se utilizan fotoiniciadores en d), el endurecimiento por radiación se efectúa preferiblemente por efecto de radiación de alta energía, es decir radiación UV o luz del día, por ejemplo luz de una longitud de onda de 200 a 700 nm o por irradiación con electrones de alta energía (radiación de electrones, de 150 a 300 keV). Sirven como fuentes de radiación para la luz o la luz UV, por ejemplo, lámparas de vapor de mercurio de alta o de media presión, en donde el vapor de mercurio puede estar modificado por dopaje con otros elementos tales como galio o hierro. 25 También son posibles láseres, lámparas pulsadas (conocidas por la denominación de emisores relámpago de luz UV), lámparas halógenas o emisores de excímero. Debido al tipo de construcción o mediante el uso de filtros y/o reflectores especiales, los emisores pueden estar equipados de modo que se impida la salida de una parte del espectro UV. A modo de ejemplo, por motivos de seguridad en el trabajo se puede filtrar, por ejemplo, la radiación clasificada como UV-C o UV-C y UV-B. Los emisores pueden estar instalados de manera fija, de modo que el género a irradiar se transporta por delante de la fuente de radiación mediante un dispositivo mecánico, o bien los emisores 30 pueden ser móviles y el género a irradiar no cambia de lugar durante el endurecimiento. La dosis de radiación usualmente suficiente para la reticulación en el endurecimiento por UV se sitúa en el intervalo de 80 a 5.000 mJ/cm².

Eventualmente, la irradiación también se puede realizar con exclusión de oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte o atmósfera reducida en oxígeno. Son adecuados como gases inertes, preferiblemente, nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles o gases de combustión. Además, la irradiación puede efectuarse cubriendo el 35 revestimiento con medios transparentes a la radiación. Son ejemplos de ello, por ejemplo, láminas de material sintético, vidrio o líquidos tales como el agua.

El tipo y la concentración del iniciador eventualmente utilizado deben variarse, de manera conocida para el técnico, dependiendo de la dosis de radiación y de las condiciones de endurecimiento.

40 De manera especialmente preferible se emplean para el endurecimiento emisores de mercurio de alta presión en instalaciones fijas. En este caso se emplean fotoiniciadores en concentraciones de 0,1% a 10% en peso, de manera especialmente preferible de 0,2% a 3,0% en peso, referidas a los sólidos del revestimiento. Para el endurecimiento de estos revestimientos se utiliza preferiblemente una dosis de 200 a 3.000 mJ/cm², medida en el intervalo de longitud de onda de 200 a 600 nm.

45 Si en d) se utilizan iniciadores térmicamente activables, por aumento de la temperatura. La energía térmica se puede aportar en este caso al revestimiento mediante radiación, conducción de calor y/o convección, empleándose habitualmente los emisores de infrarrojo, emisores de infrarrojo cercano y/o estufas habituales en la tecnología de revestimientos.

50 Los espesores de capa aplicados (antes del endurecimiento) se sitúan típicamente entre 0,5 y 5.000 µm, preferiblemente entre 5 y 1.000 µm, de manera especialmente preferible entre 15 y 200 µm. Si se utilizan disolventes, estos se eliminan después de la aplicación y antes del endurecimiento por los métodos corrientes.

Ejemplos

Todos los datos en porcentaje se refieren a porcentaje en peso, salvo que se indique otra cosa.

La determinación de los contenidos de NCO en % se realizó mediante valoración por retroceso con ácido clorhídrico 0,1 mol/l tras reacción con butilamina, basándose en DIN EN ISO 11909.

55 Las mediciones de viscosidad se realizaron con un viscosímetro de cono-placa (SM-KP), Viskolab LC3/ISO de la

empresa Paar Physica, Ostfildern, Alemania, conforme a ISO/DIS 3219: 1990.

La espectroscopía infrarroja se realizó sobre las películas de líquido aplicados entre placas de cloruro de sodio en un aparato Modell 157 de Perkin Elmer, Überlingen, Alemania.

5 El contenido de monómeros residuales o componentes estructurales volátiles se analizó mediante CG (método con tetradecano como estándar interno, temperatura de horno 110°C, temperatura de inyector 150°C, gas portador helio, aparato: 6890 N, Agilent, Waldbronn, Alemania, columna: Restek RT 50, 30 m, 0,32 mm de diámetro interno, espesor de película 0,25 µm).

La determinación de los sólidos se realizó según DIN 53216/1, borrador 4/89, ISO 3251.

10 Con la sigla T.A. se indica la temperatura ambiente de 23°C reinante en el momento de la realización de los ensayos.

Desmodur[®] N 3400: poliisocianato de HDI que contiene predominantemente estructura de uretdiona, viscosidad 185 mPas/23°C, contenido de NCO 21,4%, producto comercial de Bayer AG, Leverkusen, Alemania.

Desmorapid[®] Z: Dilaurato de dibutilestano (DBTL), producto comercial de Bayer AG, Leverkusen, Alemania.

Darocur[®] 1173: Fotoiniciador, producto comercial de Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania.

15 Tone[®] M100: Producto de reacción de 2 equivalentes de ε-caprolactama con 1 equivalente de acrilato de 2-hidroxietilo, contenido de OH = 4,97%, viscosidad = 82 mPaS/23°C, producto comercial de Dow, Schwalbach, Alemania.

20 El Ejemplo 1 describe la preparación de un carboxilato catalíticamente activo adecuado que se emplea en el Ejemplo 2 para la reacción de compuestos que contienen grupos uretdiona con compuestos hidroxílicos etilénicamente insaturados para dar compuestos que contienen alofanato correspondientes.

Ejemplo 1: Etil-hexanoato de colina

25 En un matraz de vidrio con condensador de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico y termómetro interno se agitaron vigorosamente a T.A. 272,13 g de una disolución al 40% de hidróxido de colina y 145,73 g de ácido 2-etilhexanoico, durante 30 minutos. Se eliminaron gradualmente agua y metanol por destilación a 30-45°C, en un evaporador rotatorio, bajo vacío reforzado a 20 mbar. Se tomó después el producto con n-hexano y se concentró nuevamente en un evaporador rotatorio y se secó a 0,1 mbar y 40°C durante 2 h. Se obtuvo un líquido viscoso, ligeramente coloreado, cuyo espectro de 1H-RMN presenta proporciones equimolares de colina y etilhexanoato, pero sólo una débil señal en la zona de ácidos carboxílicos alifáticos.

Ejemplo 2: Aglutinante según la invención que contiene alofanato

30 En un matraz de tres bocas con condensador de reflujo, agitador, embudo de goteo y paso de aire (0,5 l/h) se dispusieron a T.A. 263,47 g de Desmodur[®] N3400, 0,50 g de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol y 0,07 g de Desmorapid[®] Z y después se calentó a 60°C. Se añadieron gota a gota lentamente 219,54 g de acrilato de 2-hidroxietilo, con lo que se alcanzó una temperatura máxima de 70°C. Después de esto se mantuvo la mezcla de reacción a 65°C hasta un contenido de NCO < 0,1%. Seguidamente se añadió gota a gota una mezcla de 14,43 g de acrilato de 2-hidroxietilo y 1,49 g del catalizador del Ejemplo 1. Se calentó de nuevo la mezcla de reacción y se mantuvo a 80°C, hasta que en el espectro IR, al cabo de 2,5 h, solamente se pudo detectar una señal muy débil de grupos uretdiona a $\nu = 1.768 \text{ cm}^{-1}$. Se añadieron 0,50 g de dicloruro de ácido isoftálico y se enfrió rápidamente hasta T.A. En una muestra extraída se determinó por cromatografía de gases un contenido de acrilato de hidroxietilo de 4,68%. Se añadieron 39,0 g de Desmodur N3400 y 0,07 g de Desmorapid[®] Z. Se agitó a 60°C hasta que en el espectro IR ya no existía ninguna señal a $\nu = 2.272 \text{ cm}^{-1}$ para el grupo isocianato. En una muestra extraída se determinó por cromatografía de gases un contenido de acrilato de hidroxietilo de 0,18%. Se obtuvo un producto con una viscosidad de 64.500 mPas/23°C, un índice de color APHA de 104 y un contenido de NCO inferior a 0,1%.

Ejemplo comparativo 3: Experimento de preparación de un aglutinante que contiene alofanato

45 Se comprobó la idoneidad de los catalizadores descritos en el documento US-A 2003 301 537 13 para la reticulación de barnices en polvo a base de endurecedores que contienen grupos uretdiona y compuestos hidroxílicos polímeros sin enlaces dobles activados:

50 Se repitió el Ejemplo 2 con la diferencia de que ahora se utilizaron 0,51 g de hidróxido de tetrabutilamonio como catalizador. Se calentó la mezcla de reacción y se mantuvo a 80°C hasta que transcurridas 2 h solamente se pudo detectar en el espectro IR a $\nu = 1.768 \text{ cm}^{-1}$ una señal muy débil de grupos uretdiona. Se añadieron 0,10 g de cloruro de benzoilo y se enfrió rápidamente hasta T.A. Con ello se enturbió la mezcla de reacción. En una muestra extraída se determinó por cromatografía de gases un contenido de acrilato de hidroxietilo de 2,4%. Se añadieron a la mezcla de reacción 5,20 g de Desmodur[®] N3400 y se agitó a 70°C hasta que en el espectro IR ya no existía a

$\nu = 2.272 \text{ cm}^{-1}$ ninguna señal del grupo isocianato. En una muestra extraída se determinó por cromatografía de gases un contenido de acrilato de hidroxietilo de 0,17%. Se obtuvo un producto turbio con una viscosidad de 84.000 mPas/23°C y un contenido de NCO de 0%.

Ejemplo comparativo 4: Experimento de preparación de un aglutinante que contiene alofanato

- 5 Se comprobó la idoneidad de los catalizadores descritos en el documento US-A 2003 301 537 13 para la reticulación de barnices en polvo a base de endurecedores que contienen grupos uretdiona y compuestos hidroxílicos polímeros sin enlaces dobles activados:

Se repitió el Ejemplo 2 con la diferencia de que en lugar del catalizador del Ejemplo 3 ahora se utilizaron 0,67 g de fluoruro de tetrabutilamonio como catalizador. Se calentó la mezcla de reacción y se mantuvo a 80°C hasta que transcurridas 3 h solamente se pudo detectar en el espectro IR a $\nu = 1.768 \text{ cm}^{-1}$ una señal muy débil de grupos uretdiona. Se añadieron 0,10 g de cloruro de benzoilo y se enfrió rápidamente hasta T.A. Con ello se enturbió fuertemente la mezcla de reacción y se formó un precipitado incoloro. En una muestra extraída se determinó por cromatografía de gases un contenido de acrilato de hidroxietilo de 1,7%. Se añadieron a la mezcla de reacción 4,30 g de Desmodur[®] N3400 y se agitó a 70°C hasta que en el espectro IR ya no existía a $\nu = 2.272 \text{ cm}^{-1}$ ninguna señal del grupo isocianato. En una muestra extraída se determinó por cromatografía de gases un contenido de acrilato de hidroxietilo de 0,15%. Se obtuvo un producto turbio con una viscosidad de 92.000 mPas/23°C y un contenido de NCO de 0%.

Los Ejemplos comparativos 3 y 4 muestran que las sustancias adecuadas para la reticulación de barnices en polvo compuestos por endurecedores que contienen grupos uretdiona y compuestos hidroxílicos polímeros no son adecuadas para una síntesis específica de alofanatos a partir de uretdionas y alcoholes. Los productos así obtenidos son turbios y tienen una viscosidad relativamente elevada, de manera que no son adecuados para la preparación de revestimientos.

Ejemplo 5: Formulación de barniz y barniz

Se mezcló vigorosamente una parte del producto del Ejemplo 2 con 3,0% del fotoiniciador Darocur[®] 1173. Mediante una rasqueta de hueso con una separación de 90 μm se aplicó la mezcla, en forma de película delgada, sobre una placa de vidrio. Tras irradiación UV (emisor de mercurio a presión media, IST Metz GmbH, Nürtingen, Alemania, 750 mJ/cm^2) se obtuvo un revestimiento transparente, duro y resistente a disolvente, que tenía una dureza al péndulo de 152 s, que apenas se arañó mediante lana de acero (tipo 0/0/0) en diez pasadas dobles con una fuerza de 500 g dirigida sobre la película y no se alteró visiblemente por 100 pasadas dobles con una torunda de algodón empapada en acetato de butilo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar aglutinantes con endurecimiento por radiación que contienen grupos alofanato, en el que se hacen reaccionar a temperaturas $\leq 130^{\circ}\text{C}$
- A) uno o varios compuestos que contienen grupos uretdiona con
- 5 B) uno o varios compuestos con funcionalidad OH que tienen grupos (grupos de endurecimiento por radiación) que por efecto de radiación actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados y
- C) eventualmente otros compuestos reactivos frente a grupos NCO, en presencia de
- D) uno o varios compuestos que contienen al menos una sal de amonio o de fosfonio tetrasustituida de un ácido carboxílico alifático o cicloalifático como catalizador y
- 10 E) uno o varios estabilizantes y opcionalmente sustancias auxiliares y aditivos
- con apertura del anillo de uretdiona para formar grupos alofanato, en donde la proporción de los grupos OH del componente B) con respecto a la suma de grupos NCO y uretdiona de A) vale de 1,5:1,0 a 1,0:1,9; primeramente se hace reaccionar A) con B) hasta la completa reacción de los grupos NCO –pudiendo estar ya presentes E) o partes de ello– para, a continuación, mediante la adición de D) y además, eventualmente, mediante ajuste de la
- 15 temperatura, iniciar la reacción de los grupos uretdiona de A) con B); los alofanatos insaturados que se pueden obtener presentan contenidos de monómeros de di- o triisocianato libres inferiores a 0,5% en peso, preferiblemente inferiores a 0,1% en peso; y la reacción del componente A) con B) y otros compuestos C) reactivos frente a grupos NCO concluye cuando todos los grupos NCO han reaccionado conforme a las relaciones estequiométricas elegidas con grupos reactivos frente a NCO de B) y C) y todos los grupos uretdiona han reaccionado, conforme a las
- 20 relaciones estequiométricas elegidas, con los grupos hidroxilo de B).
2. Procedimiento para preparar aglutinantes con endurecimiento por radiación que contienen grupos alofanato según la reivindicación 1, caracterizado por que los compuestos que contienen grupos uretdiona del componente A) se basan en diisocianato de hexametileno.
3. Procedimiento para preparar aglutinantes con endurecimiento por radiación que contienen grupos alofanato según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que en el componente B) se emplean acrilato de 2-hidroxietilo y/o acrilato de 4-hidroxibutilo.
- 25 4. Procedimiento para preparar aglutinantes con endurecimiento por radiación que contienen grupos alofanato según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en el componente D) se emplean exclusivamente sales de amonio o de fosfonio tetrasustituidas de un ácido carboxílico alifático o cicloalifático como catalizador.
- 30 5. Procedimiento para preparar aglutinantes con endurecimiento por radiación que contienen grupos alofanato según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que en el componente D) se utilizan como catalizador 2-etilhexanoato de tetrabutilamonio, pivalato de tetrabutilamonio, 2-etilhexanoato de colina, pivalato de colina, 2-etilhexanoato de metilcolina y/o pivalato de metilcolina.
- 35 6. Procedimiento para preparar aglutinantes con endurecimiento por radiación que contienen grupos alofanato según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que las temperaturas de procedimiento se sitúan en 40 a 100°C.
7. Aglutinantes con endurecimiento por radiación que contienen grupos alofanato, que se pueden obtener por un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Uso de los aglutinantes con endurecimiento por radiación que contienen grupos alofanato según la reivindicación 7 en la preparación de revestimientos, barnices, materiales adhesivos, tintas de impresión, resinas para colada, masas dentales, aprestos, materiales fotorresistentes, sistemas para estereolitografía, resinas para materiales compuestos y masas para obturación.
- 40 9. Agente para revestimiento que contiene
- a) uno o varios aglutinantes con endurecimiento por radiación que contienen grupos alofanato, según la reivindicación 7,
- 45 b) eventualmente uno o varios poliisocianatos con grupos isocianato libres o bloqueados, que están exentos de grupos que, por efecto de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados,
- c) eventualmente otros compuestos distintos de los de a) que tienen grupos que, por efecto de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados, y eventualmente grupos NCO libres o
- 50 bloqueados,

- d) eventualmente uno o varios compuestos que contienen hidrógeno activo que reaccionan con isocianatos
 - e) iniciadores,
 - f) eventualmente disolventes y
 - g) eventualmente sustancias auxiliares y aditivos.
- 5 10. Sustratos revestidos con revestimientos que se pueden obtener a partir de aglutinantes con endurecimiento por radiación que contienen grupos alofanato según la reivindicación 7.