



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 350 696**

51 Int. Cl.:

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/78 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05715756 .2**

96 Fecha de presentación : **05.03.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1742976**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.01.2007**

54 Título: **Alofanatos de baja viscosidad con grupos que pueden curarse actínicamente.**

30 Prioridad: **17.03.2004 DE 10 2004 012 903**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.01.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.01.2011

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.
Building K12
Kaiser-Wilhelm-Allée
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es: **Greszta-Franz, Dorota;
Dètrebleur, Christophe;
Weikard, Jan;
Richter, Frank;
Fischer, Wolfgang;
Mundstock, Holger y
Schmitz, Jorg**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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

Descripción

La presente invención se refiere a productos de reacción de baja viscosidad de poliisocianatos que contienen grupos activados que, bajo la influencia de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados, a un procedimiento para su preparación así como a su uso en agentes de recubrimiento.

Se conoce y está técnicamente establecido el curado de sistemas de recubrimiento que llevan dobles enlaces activados mediante radiación actínica, como por ejemplo luz UV, radiación IR o también radiación electrónica. Es uno de los procedimientos de curado más rápidos en la tecnología de los recubrimientos.

Condicionado por las exigencias ecológicas y económicas de los sistemas de barnices modernos de usar la menor cantidad posible de disolventes orgánicos o incluso ninguno para ajustar la viscosidad, existe el deseo de usar materias primas para barnices que ya sean de baja viscosidad. Para esto se conocen desde hace tiempo los poliisocianatos con estructura de alofanato como se describen, entre otros, en el documento EP-A0682012.

En la técnica, éstos se preparan mediante reacción de un alcohol mono o polihidroxílico con diisocianato alifático y/o cicloalifático en exceso (compárense los documentos GB-A994890, EP-A0000194 o EP-A0712840). A continuación se lleva a cabo la eliminación de los diisocianatos que no han reaccionado mediante separación por destilación a vacío. Según el documento DE-A19860041, esta manera de proceder también puede realizarse con compuestos con funcionalidad OH con dobles enlaces activados, como por ejemplo acrilatos de hidroxialquilo, pero aparecen dificultades para la preparación de productos especialmente pobres en monómeros. Debido a que la etapa de destilación debe transcurrir a temperaturas de hasta 135 °C para poder reducir suficientemente el contenido de isocianato residual (< 0,5 % en peso de monómero residual), durante la purificación pueden reaccionar dobles enlaces térmicamente ya iniciados mediante polimerización, de manera que ya no se obtienen productos correctos.

La preparación de aglutinantes que pueden curarse por radiación, con pocos monómeros, que contienen alofanatos y a base de poliuretano se describe en los documentos EP-A0867457 y US-A5739251. No obstante, estos aglutinantes no llevan ningún doble enlace activado, sino grupos éter alílicos no reactivos (estructura $R-O-CH_2-CH=CH_2$). Por tanto, se necesita la adición de diluyentes reactivos (ésteres del ácido acrílico de bajo peso molecular) que aportan la reactividad UV necesaria.

El documento EP-A0825211 describe un procedimiento para la síntesis de estructuras de alofanato a partir de oxadiazintrionas, pero en el que no se conoce ningún derivado con dobles enlaces activados que pueda curarse por radiación. Sólo se menciona el uso de

poliésteres que contienen maleato y/o fumarato, no se describe la posibilidad de curado por radiación.

El documento US-A5777024 describe la preparación de alofanatos de baja viscosidad que pueden curarse por radiación mediante una reacción de monómeros hidroxifuncionales, que llevan dobles enlaces activados, con grupos isocianato de poliisocianatos de isocianurato modificados con alofanato. En este caso, los restos unidos por los grupos alofanato están saturados.

La formación de compuestos de alofanato mediante apertura de anillo de uretdionas con alcoholes se conoce fundamentalmente como mecanismo de reticulación en barnices en polvo para revestimiento electrostático (compárese Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001, 28th, 405-419, así como el documento US-A20030153713). No obstante, las temperaturas de reacción necesarias para una preparación específica de monómeros que pueden curarse por radiación sobre la base de alofanato con dobles enlaces activados son además demasiado altas ($\geq 120\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Históricamente, la reacción directa de anillos de uretdiona con alcoholes para dar alofanatos se investigó por primera vez para barnices de poliuretano de 2C sin isocianatos que contenían disolventes. Esta reacción no tiene importancia técnica si no está catalizada debido a la baja velocidad de reacción (F. Schmitt, Angew. Makromol. Chem. (1989), 171, páginas 21-38). Con catalizadores adecuados, la reacción de reticulación entre endurecedores de uretdiona basados en HDI y polioles debe iniciarse no obstante ya a $60\text{-}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (K. B. Chandalia; R. A. Englebach; S. L. Goldstein; R. W. Good; S. H. Harris; M. J. Morgan; P. J. Whitman; R. T. Wojcik, Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium, (2001), páginas 77-89). Hasta la fecha no se ha publicado la estructura de estos catalizadores. Hasta la fecha tampoco se conocen productos comerciales para cuya preparación se emplee esta reacción.

Resumiendo puede asegurarse que la preparación de alofanatos de baja viscosidad que pueden curarse por radiación mediante una reacción de apertura de anillo de alcoholes que llevan dobles enlaces activados con uretdionas a temperaturas inferiores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ no se describe explícitamente en el estado de la técnica.

Por tanto, la presente invención se basó en el objetivo de poner a disposición un procedimiento para la preparación de aglutinantes que contuvieran grupos alofanato con doble(s) enlace(s) activados, que se alcanzara con temperaturas inferiores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y que los productos que así pudieran obtenerse presentaran preferiblemente de manera no diluida viscosidades a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ de $\leq 100.000\text{ mPas}$.

Se ha descubierto ahora de manera sorprendente que a partir de la reacción de

uretdionas con alcoholes que contienen dobles enlaces activados pueden obtenerse los aglutinantes deseados con uso de sales de fenolato como catalizadores.

Por tanto, es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de aglutinantes que contienen grupos alofanato, que en el átomo de oxígeno unido mediante dos enlaces sencillos del grupo alofanato presentan restos orgánicos con grupos activados que, bajo la influencia de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados, en el que

A) uno o varios compuestos que contienen grupos uretdiona se hacen reaccionar con

B) uno o varios compuestos con funcionalidad OH que presentan grupos que, bajo la influencia de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados, y

C) dado el caso, otros compuestos reactivos frente a los grupos NCO

D) en presencia de uno o varios compuestos que contienen grupos fenolato como catalizadores y

E) opcionalmente coadyuvantes y aditivos.

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

En el componente A) pueden usarse todos los compuestos orgánicos que presentan al menos un grupo uretdiona.

Se prefieren aquellos compuestos que pueden obtenerse mediante dimerización catalítica de di- o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos según procedimientos conocidos en sí (compárese J. Prakt. Chem. 1994, 336, páginas 196-198).

Diisocianatos adecuados son, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), trimetilhexanodiisocianato, 1,3- y 1,4-bis-isocianatometilciclohexano, isoforondiisocianato (IPDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 1,3- y 1,4-xililendiisocianatos (XDI, producto comercial de la empresa Takeda, Japón), difenilmetano-4,4'-diisocianato y difenilmetano-2,4'-diisocianato (MDI), 2, 4- y 2,6-toluendiisocianato (TDI) o sus mezclas. Se prefiere 1, 6-diisocianatohexano.

A este respecto, como catalizadores se usan, por ejemplo: trialquilfosfinas, dimetilaminopiridinas, tris-(di-metilamino)-fosfina.

El resultado de la reacción de dimerización depende, de forma conocida para el experto, del catalizador usado, de las condiciones del procedimiento, así como de los diisocianatos usados. Especialmente pueden formarse productos que presentan, como promedio, más de un grupo uretdiona por molécula, en los que el número de grupos uretdiona está sujeto a una distribución. En función del catalizador usado, de las condiciones del

procedimiento, así como de los diisocianatos usados, también se forman mezclas de productos que, además de uretdionas, también presentan otras unidades estructurales, como por ejemplo isocianurato y/o iminooxadiazindiona.

5 Compuestos especialmente preferidos del componente A) contienen productos de la dimerización catalítica de HDI, presentan un contenido de HDI libre inferior al 0,5 % en peso, un contenido de NCO del 17-25 % en peso, especialmente del 21-24 % en peso, y una viscosidad a 23 °C de 20 a 500 mPas, preferiblemente de 50 a 200 mPas.

10 Los compuestos con funcionalidad NCO que generalmente pueden obtenerse mediante dimerización catalítica se usan preferiblemente de manera directa como parte del componente A), pero fundamentalmente también pueden hacerse reaccionar adicionalmente al principio y sólo entonces usarse en A). Esto puede ser, por ejemplo, un bloqueo de los grupos NCO libres o la reacción posterior de grupos NCO con compuestos bi o polifuncionales reactivos con NCO para dar estructuras de iminooxadiazindiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, urea, oxadiazintriona, oxazolidinona, acilurea o carbodiimida. A este respecto se obtienen
15 compuestos que contienen grupos uretdiona de peso molecular superior que, en función de las relaciones elegidas, pueden contener grupos NCO o no contener grupos NCO.

20 Por ejemplo, agentes de bloqueo adecuados son alcoholes, lactamas, oximas, ésteres malónicos, acetoacetatos de alquilo, triazoles, fenoles, imidazoles, pirazoles, así como aminas, como por ejemplo, butanonoxima, diisopropilamina, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, éster dietílico del ácido malónico, acetoacetato de etilo, acetonoxima, 3,5-dimetilpirazol, ϵ -caprolactama, N-*terc*-butil-bencilamina, éster carboxietílico de ciclopentanona o cualquier mezcla de estos agentes de bloqueo. La manera de proceder para bloquear los grupos NCO es familiar para el experto y se describe a modo de ejemplo en Progress in Organic Coatings 1999, 36, 148-172.

25 Los compuestos bi o polifuncionales reactivos con NCO pueden ser los di y/o poliisocianatos anteriormente mencionados, además de alcoholes sencillos bi o polifuncionales como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, los butanodiolos isoméricos, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-etilhexanodiol y tripropilenglicol o también derivados alcoxilados de estos alcoholes. Los alcoholes bifuncionales preferidos son
30 1,6-hexanodiol, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Los alcoholes trifuncionales adecuados son glicerina o trimetilolpropano o sus derivados alcoxilados. Los alcoholes tetrafuncionales son pentaeritritol o sus derivados alcoxilados.

35 Los compuestos del componente A) pueden usarse directamente en el procedimiento según la invención o, partiendo de un precursor discrecional, prepararse mediante una reacción previa antes de que se realice el procedimiento según la invención.

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

5 Los grupos que bajo la influencia de radiación actínica reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados son, por ejemplo, grupos vinilo, éter vinílico, propenilo, alilo, maleilo, fumarilo, maleimida, dicitopentadienilo, acrilamida, acrilato y metacrilato, usándose preferiblemente grupos activados de este tipo como grupos éter vinílico, acrilato y/o metacrilato, con especial preferencia grupos acrilato en los compuestos del componente B).

10 Por ejemplo, compuestos que contienen grupos hidroxilo adecuados del componente B) son (met)acrilato de 2-hidroxietilo, poli(mono(met)acrilato de óxido de etileno) (por ejemplo, PEA6/PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd., R.U.), poli(mono(met)acrilato de óxido de propileno) (por ejemplo, PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., R.U.), poli(mono(met)acrilato de óxido de alquilenos) (por ejemplo, PEM63P, Laporte Performance Chemicals Ltd., R.U.), poli(mono(met)acrilatos de ϵ -caprolactona) como por ejemplo, Tone
15 M100® (Dow, Schwalbach, Alemania), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, éter vinílico de hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, los mono, di o, siempre que sea posible, acrilatos superiores hidroxifuncionales como por ejemplo, di(met)acrilato de glicerina, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol o penta(met)acrilato de dipentaeritritol, que son accesibles mediante reacción de alcoholes
20 polifuncionales, dado el caso alcoxilados, como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol.

Como constituyente de B) también son adecuados alcoholes que se obtienen de la reacción de ácidos que contienen dobles enlaces con, dado el caso, compuestos epoxídicos que contienen dobles enlaces, así por ejemplo los productos de reacción del ácido (met)acrílico
25 con (met)acrilato de glicidilo o éter diglicidílico de bisfenol A.

Además, también pueden usarse alcoholes insaturados que se obtienen de la reacción de anhídridos de ácido, dado el caso insaturados, con compuestos hidroxílicos y epoxídicos que contienen dado el caso grupos acrilato. Por ejemplo, estos son los productos de reacción del anhídrido del ácido maleico con (met)acrilato de 2-hidroxietilo y (met)acrilato de glicidilo.

30 Con especial preferencia, los compuestos del componente B) corresponden al tipo previamente mencionado y presentan una funcionalidad OH de 0,9 a 1,1.

Se prefieren especialmente compuestos con grupos hidroxilo primarios, ya que en el procedimiento según la invención son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios o terciarios. De manera muy especialmente preferida son acrilato de 2-hidroxietilo y acrilato de 4-
35 hidroxibutilo.

Además de los compuestos insaturados con funcionalidad OH del componente B), en el procedimiento según la invención también pueden usarse otros compuestos C) que son distintos de los de B) y presentan grupos reactivos con NCO, como por ejemplo OH, SH o NH.

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

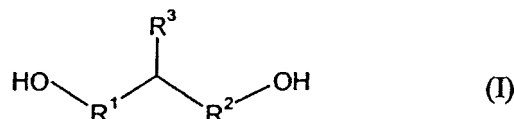
Además, pueden incorporarse grupos que actúan de manera hidrófila, especialmente cuando está previsto el uso de un medio acuoso, por ejemplo en un barniz acuoso. Los grupos que actúan de manera hidrófila son grupos iónicos que pueden ser de naturaleza catiónica o aniónica y/o grupos hidrófilos no iónicos. Los compuestos que actúan de manera catiónica, aniónica o no iónica dispersante son aquellos que contienen, por ejemplo, grupos sulfonio, amonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato, fosfonato o los grupos que pueden convertirse en los grupos previamente mencionados mediante formación de sales (grupos potencialmente iónicos) o grupos poliéter y pueden incorporarse mediante grupos reactivos con isocianato presentes. Grupos reactivos con isocianato adecuados preferidos son grupos hidroxilo y amino.

Los compuestos que contienen grupos iónicos o potencialmente iónicos adecuados son, por ejemplo, ácidos mono y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono y diaminocarboxílicos, ácidos mono y dihidroxisulfónicos, ácidos mono y diaminosulfónicos, así como ácidos mono y dihidroxifosfónicos o ácidos mono y diaminofosfónicos y sus sales como ácido dimetilolpropionico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)- β -alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiamin-propil o butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamin- 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-A0916647, ejemplo 1) y sus sales alcalinas y/o de amonio; el aducto de bisulfito de sodio en 2-buten-1,4-diol, poliétersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, por ejemplo descrito en el documento DE-A2446440 (página 5-9, fórmula I-III), así como elementos constituyentes que pueden convertirse en grupos catiónicos como N-metil-dietanolamina como componentes de síntesis hidrófilos. Los compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferidos son aquellos que disponen de grupos carboxi o carboxilato y/o grupos sulfonato y/o grupos amonio. Los compuestos iónicos especialmente preferidos son aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, como las sales de N-(2-aminoetil)- β -alanina, el ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico o del producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A0916647, ejemplo 1), así como del ácido dimetilolpropionico.

Los compuestos no iónicos que actúan de manera hidrófila adecuados son, por

ejemplo, poli(éteres de oxialquileno) que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen una proporción del 30 % en peso al 100 % en peso de elementos constituyentes que se derivan de óxido de etileno. Se consideran poliéteres linealmente estructurados de una funcionalidad entre 1 y 3, pero también compuestos de fórmula general

5 (I),



en la que

R¹ y R², independientemente entre sí, significan respectivamente un resto divalente alifático, cicloalifático o aromático con 1 a 18 átomos de C que pueden estar interrumpidos por oxígeno y/o átomos de nitrógeno y

10

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

Los compuestos no iónicos que actúan de manera hidrófila también son, por ejemplo, poliéteralcoholes de poli(óxido de alquileno) monohidroxílicos que presentan, en valor medio estadístico, de 5 a 70, preferiblemente de 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, como los accesibles de forma en sí conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4^a edición, tomo 19, editorial Chemie, Weinheim, páginas 31-38).

15

Moléculas iniciadoras adecuadas son, por ejemplo, monoalcoholes saturados como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol de tetrahidrofurfurilo, éter monoalquílico de dietilenglicol como por ejemplo éter monobutílico de dietilenglicol, alcoholes insaturados como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleico, alcoholes aromáticos como fenol, los cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralifáticos como alcohol bencílico, alcohol anísico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitlohexilamina, así como aminas secundarias heterocíclicas como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Las moléculas iniciadoras preferidas son los monoalcoholes saturados. Con especial preferencia se usa éter monobutílico de dietilenglicol como molécula iniciadora.

25

30

Los óxidos de alquileno adecuados para la reacción de alcoxilación son especialmente óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden usarse en orden discrecional o también

mezclados en la reacción de alcoxilación.

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 están compuestas al menos del 30 % en moles, preferiblemente al menos del 40 % en moles de unidades de óxido de etileno. Los compuestos no iónicos preferidos son poliéteres de poli(óxido de alquileo) monofuncionales mixtos que presentan al menos 40 % en moles de unidades de óxido de etileno y como máximo 60 % en moles de unidades de óxido de propileno.

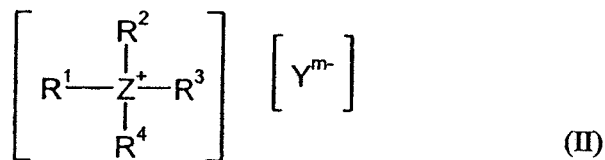
Especialmente al usar un agente de hidrofiliación que contiene grupos iónicos, debe comprobarse su influencia sobre la acción del catalizador D). Por este motivo se prefieren agentes de hidrofiliación no iónicos.

Como compuestos del componente de catalizador D) también pueden usarse fundamentalmente, además de los fenolatos que van a usarse según la invención, los compuestos en sí conocidos por el experto para la catálisis de la reacción de grupos isocianato con grupos reactivos con isocianato por separado o en cualquier mezcla.

A modo ejemplo se mencionan en este documento aminas terciarias como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-endoetilenpiperazina, N-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetil-aminociclohexano, N,N'-dimetil-piperazina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) o sales metálicas como cloruro de hierro (III), octoato de estaño (II), caproato de etilestaño (II), palmitato de estaño (II), dilaurato de dibutilestaño (IV), diacetato de dibutilestaño (IV) y glicolato de molibdeno o mezclas discrecionales de tales catalizadores.

No obstante, en D) se prefiere usar exclusivamente fenolatos y/o compuestos que contienen grupos fenolato como catalizadores.

Los compuestos que contienen grupos fenolato del componente D) corresponden preferiblemente a la fórmula general (II),



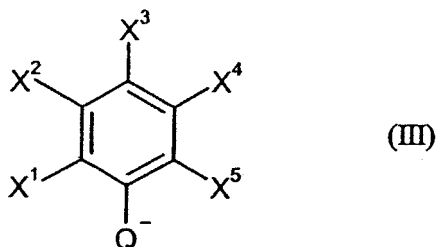
en la que

Z representa nitrógeno o fósforo,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , independientemente entre sí, son hidrógeno o restos iguales o distintos, dado el caso insaturados, alifáticos que llevan sustituyentes o que contienen heteroátomos,

cicloalifáticos o aromáticos con hasta 24 átomos de carbono y

Y es un resto fenolato de fórmula general (III),



en la que

5 Q representa oxígeno,

X¹, X², X³, X⁴, X⁵, independientemente entre sí, son sustituyentes seleccionados del grupo compuesto por hidrógeno, halógeno, grupos ciano, hidroxilo, amida, amina, éter, éster, tioéter, cetona, aldehído y carboxilato, así como dado el caso restos insaturados, alifáticos que llevan sustituyentes o que contienen heteroátomos, cicloalifáticos o aromáticos con hasta 24 átomos de carbono y eventualmente forman partes de sistemas cíclicos o policíclicos.

Como compuestos que contienen grupos fenolato de fórmula (II) se usan con especial preferencia fenolatos de amonio y fosfonio, de manera muy especialmente preferida fenolatos de tetraalquilamonio y fenolatos de tetraalquifosfonio.

15 A este respecto, los fenolatos especialmente preferidos son 4-(metoxycarbonil)fenolato de tetrabutilamonio, 2-(metoxycarbonil)fenolato de tetrabutilamonio, 4-formilfenolato de tetrabutilamonio, 4-nitrilfenolato de tetrabutilamonio, 4-(metoxycarbonil)fenolato de tetrabutilfosfonio, 2-(metoxycarbonil)fenolato de tetrabutilfosfonio, 4-formilfenolato de tetrabutilfosfonio, salicilato de tetrabutilamonio y/o salicilato de tetrabutilfosfonio.

20 También es posible producir in situ durante el procedimiento los fenolatos del componente D) previamente mencionados. Usando los fenoles y bases fuertes correspondientes, como hidróxido de tetrabutilamonio o hidróxido de tetrabutilfosfonio, también pueden producirse durante el procedimiento los fenolatos catalíticamente activos.

25 En este punto cabría señalar que los estabilizantes fenólicos del componente E) también pueden reaccionar mediante reacción con bases para dar fenolatos, que en el sentido del componente D) funcionan como catalizadores. A este respecto también debe prestarse atención a que tales fenolatos ya no poseen un efecto estabilizante, a diferencia de los fenoles correspondientes. Además, debe observarse que las bases fuertes, como hidróxido de tetrabutilamonio o hidróxido de tetrabutilfosfonio, catalizan la formación de otros derivados de isocianato, especialmente su trimerización.

30 También es posible disponer los catalizadores D) sobre materiales de soporte, según

los procedimientos conocidos por el experto, y usarlos como catalizadores heterogéneos.

Los compuestos del componente de catalizador D) pueden disolverse de manera ventajosa en uno de los componentes que participan en el procedimiento o en una parte de estos. Las sales de fenolato que van a usarse según la invención se disuelven especialmente
5 muy bien en los acrilatos de hidroxialquilo polares, de manera que D) puede dosificarse en forma líquida como disolución concentrada disuelto en pequeñas cantidades de B).

En el procedimiento según la invención se usa el componente de catalizador D) normalmente en cantidades del 0,001-5,0 % en peso, preferiblemente del 0,01- 2,0 % en peso y con especial preferencia del 0,05-1,0 % en peso referido al contenido de sólido del producto
10 del procedimiento.

Como constituyentes del componente E) también pueden usarse en el procedimiento según la invención, por ejemplo, disolventes o diluyentes reactivos.

Los disolventes adecuados son inertes frente a los grupos funcionales del producto del procedimiento presentes desde el momento de la adición hasta el final del procedimiento. Son
15 adecuados, por ejemplo, los disolventes usados en la tecnología de los barnices 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.

Como diluyentes reactivos pueden usarse conjuntamente compuestos que también se
20 (co)polimerizan en el curado con UV y con ello se incorporan en la red polimérica y son inertes frente a grupos NCO. Tales diluyentes reactivos se describen a modo de ejemplo en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, volumen 2, 1991, SITA Technology, Londres, páginas 237-285. Éstos pueden ser ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico, preferiblemente del ácido acrílico con alcoholes mono o
25 polifuncionales. Como alcoholes son adecuados, por ejemplo, los butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanoles isoméricos, además alcoholes cicloalifáticos como isobornilo, ciclohexanol y ciclohexanoles alquilados, dicitlopentanol, alcoholes arilalifáticos como fenoxietanol y nonilfeniletanol, así como alcoholes de tetrahidrofurfurilo. Además, pueden usarse derivados alcoxilados de estos alcoholes. Los
30 alcoholes bifuncionales adecuados son, por ejemplo, alcoholes como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, los butanodioles isoméricos, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-etilhexanodiol y tripropilenglicol o también derivados alcoxilados de estos alcoholes. Los alcoholes bifuncionales preferidos son 1,6-hexanodiol, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Alcoholes trifuncionales adecuados son glicerina o
35 trimetilolpropano o sus derivados alcoxilados. Alcoholes tetrafuncionales son pentaeritritol o sus

derivados alcoxilados.

Los aglutinantes según la invención deben estabilizarse frente a una polimerización prematura. Por tanto, como constituyente del componente E) se añade preferiblemente antes y/o durante la reacción de los componentes A) a D) estabilizantes fenólicos que inhiben la polimerización. A este respecto se usan fenoles como para-metoxifenol, 2,5-di-*terc*-butilhidroquinona o 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol. También son adecuados compuestos de N-oxilo para la estabilización, como por ejemplo, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-óxido (TEMPO) o sus derivados. Igualmente, los estabilizantes también pueden incorporarse químicamente en el aglutinante, a este respecto son adecuados compuestos de las clases anteriormente mencionadas, especialmente cuando todavía llevan otros grupos alcohol alifáticos libres o grupos amina primaria o secundaria, y con ellos pueden unirse químicamente mediante grupos uretano o urea a compuestos del componente A). Para esto es especialmente adecuado 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina-N-óxido. Se prefieren estabilizantes fenólicos, especialmente para-metoxifenol y/o 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol.

Por el contrario, otros estabilizantes, como por ejemplo compuestos de la clase de los HALS (HALS = hindered amine light stabilisers, fotoestabilizantes de aminas impedidas), se usan con menos preferencia en E) ya que, como se sabe, no posibilitan una estabilización tan efectiva y más bien pueden conducir a una polimerización radicalica "latente" de grupos insaturados.

Para estabilizar la mezcla de reacción, especialmente los grupos insaturados frente a la polimerización prematura, puede introducirse en y/o por la mezcla de reacción un gas que contiene oxígeno, preferiblemente aire. Se prefiere que el gas posea una proporción lo más pequeña posible de humedad para impedir una reacción no deseada en presencia de grupos isocianato libres.

Generalmente, durante la preparación de los aglutinantes según la invención se añade un estabilizante y finalmente se estabiliza posteriormente de nuevo con un estabilizante fenólico para alcanzar una estabilidad a largo plazo y, dado el caso, el producto de reacción se satura con aire.

En el procedimiento según la invención se usa el componente de estabilizante normalmente en cantidades del 0,001-5,0 % en peso, preferiblemente del 0,01-2,0 % en peso y con especial preferencia del 0,05-1,0 % en peso referido al contenido de sólido del producto del procedimiento.

La relación de grupos OH del componente B) respecto a la suma de los grupos NCO y uretdiona de A) asciende normalmente a de 1,5:1,0 a 1,0:1,9, preferiblemente de 1,0:1,0 a 1,0:1,9, con especial preferencia de 1,0:1,0 a 1,0:1,2.

El procedimiento según la invención se realiza preferiblemente a temperaturas de 20 a 100 °C, con especial preferencia de 40 a 100 °C, especialmente de 80 a 89 °C.

Normalmente, los grupos NCO dado el caso presentes reaccionan más rápidamente con los grupos hidroxilo del componente B) que los grupos uretdiona del componente A). Por tanto, cuando en B) están presentes varios constituyentes diferentes es posible controlar correspondientemente la uretanización y alofanatización mediante el orden de adición de los constituyentes, de tal manera que un constituyente de B) se incorpore preferiblemente con uretanización, mientras que el último se añada preferiblemente con alofanatización.

No obstante, también es posible finalizar la alofanización mediante adición de compuestos que desactivan el catalizador (en el caso de los fenolatos, por ejemplo, ácidos fuertes como ésteres ácidos del ácido fosfórico) o adición de otros compuestos que contienen isocianato, que captan los compuestos restantes de los componentes B) y C).

Es irrelevante si el procedimiento según la invención se realiza en continuo, por ejemplo en una mezcladora estática, extrusora o amasadora, o discontinuamente, por ejemplo en un reactor agitador.

El procedimiento según la invención se realiza preferiblemente en un reactor agitador, en el que el orden de la adición de los componentes A) -E) es aleatorio.

El transcurso de la reacción puede seguirse mediante aparatos de medición instalados en el recipiente de reacción y/o mediante análisis de las muestras extraídas. El experto conoce procedimientos adecuados. Se trata, por ejemplo, de mediciones de viscosidad, mediciones del índice de refracción, del contenido de OH, cromatografía de gases (CG), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia infrarroja (IR) y espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR). Se prefiere el control por IR de los grupos de NCO libres dado el caso presentes (para grupos NCO alifáticos, bandas a aproximadamente $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$), así como especialmente de los grupos uretdiona (por ejemplo, bandas para uretdionas sobre la base de hexametildiisocianato a $\nu = 1761 \text{ cm}^{-1}$) y análisis por CG para compuestos sin reaccionar de B) y C).

En una forma de realización preferida de la invención se lleva a cabo una alofanatización y uretanización paralela de los compuestos del componente A). Para esto, se dispone A), se mezcla con estabilizantes y dado el caso otros coadyuvantes y aditivos de E), a continuación se añaden los componentes B) - E) y la mezcla de reacción se lleva hasta la temperatura de reacción.

En otra forma de realización preferida, en primer lugar se hace reaccionar A) con B) hasta la completa la reacción de los grupos NCO, pudiendo ya estar presentes E) o partes de los mismos. A continuación se inicia la reacción de los grupos uretdiona de A) con B) mediante

la adición de D) y adicionalmente, dado el caso, mediante ajuste de la temperatura.

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. Los grupos hidroxilo restantes después de la reacción de A) con B) con catálisis de D) se hacen reaccionar a continuación con uretanización preferiblemente con otros compuestos que contiene isocianato, especialmente con aquellos descritos como posibles constituyentes del componente B).

Los alofanatos insaturados que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención, especialmente los alofanatos sobre la base de los productos preferiblemente usados de la dimerización catalítica de HDI, presentan preferiblemente viscosidades a 23 °C de ≤ 100000 mPas, con especial preferencia ≤ 60000 mPas, de manera muy especialmente preferida ≤ 40000 mPas.

Los alofanatos insaturados que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención, especialmente los alofanatos sobre la base de los productos preferiblemente usados de la dimerización catalítica de HDI, presentan preferiblemente pesos moleculares numéricos medios M_n de 600 a 3000 g/mol, con especial preferencia de 750 a 1500 g/mol.

Los alofanatos insaturados que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención presentan preferiblemente contenidos de monómeros de di o triisocianato libre inferiores al 0,5 % en peso, con especial preferencia inferiores al 0,1 % en peso.

Los aglutinantes según la invención pueden usarse para la preparación de recubrimientos y barnices, así como adhesivos, tintas de impresión, resinas de colada, masas dentales, encolantes, sustancias protectoras fotosensibles, sistemas estereolitográficos, resinas para materiales compuestos y masas para juntas. No obstante, una condición en el caso de la aglutinación o sellado es que al menos uno de los dos sustratos que van a aglutinarse o sellarse entre sí en el curado por radiación UV sea permeable para la radiación UV, es decir, en general debe ser transparente. En el caso de la radiación electrónica debe prestarse atención a una permeabilidad suficiente para los electrones. Se prefiere el uso en barnices y recubrimientos.

Otro objeto de la invención son agentes de recubrimiento que contienen

a) uno o varios aglutinantes que pueden obtenerse según la invención

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

c) dado el caso, otros compuestos distintos de los de a), que presentan grupos que, bajo la influencia de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos

etilénicamente insaturados y, dado el caso, grupos NCO libres o bloqueados,

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

e) iniciadores,

5 f) dado el caso disolventes y

g) dado el caso, coadyuvantes y aditivos.

Los poliisocianatos del componente b) son conocidos en sí por el experto. En este documento se usan preferiblemente compuestos modificados, dado el caso con grupos isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona y/o iminooxadiazintriona, sobre la base de
10 hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, 4,4'-diisocianatod ciclohexilmetano y/o trimetilhexametilendiisocianato.

A este respecto, los grupos NCO también pueden estar bloqueados, usándose como agentes de bloqueo los compuestos ya mencionados en la descripción del componente A).

A los compuestos del componente c) pertenecen compuestos como especialmente
15 uretanoacrilatos, preferiblemente sobre la base de hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, 4,4'-diisocianatod ciclohexilmetano y/o trimetilhexametilendiisocianato, que dado el caso pueden estar modificados con grupos isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona y/o iminooxadiazintriona, que no presentan ninguna función que contenga hidrógeno activo, reactivo frente a los grupos isocianato.

20 Los uretanoacrilatos que contienen NCO pueden obtenerse comercialmente de Bayer AG, Leverkusen, Alemania, como Roskydal® UA VP LS 2337, Roskydal® UA VP LS 2396 o Roskydal® UA XP 2510.

Además, los diluyentes reactivos ya descritos y conocidos en la técnica de los recubrimientos que pueden curarse por radiación pueden usarse como constituyentes de c),
25 siempre y cuando no contengan grupos reactivos con grupos NCO.

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

Se prefieren compuestos polihidroxicos saturados, por ejemplo, los polioléteres, poliésteres, poliolcarbonatos, poliol(met)acrilatos, polioluretanos conocidos en sí de la tecnología del recubrimiento, de la adherencia, de las tintas de impresión o de las masas para juntas, que no presentan grupos que, bajo la influencia de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados.
30

Los compuestos con funcionalidad hidroxil insaturados son, por ejemplo, los epoxiacrilatos, poliésteracrilatos, poliéteracrilatos, uretanoacrilatos conocidos en la técnica de
35

los recubrimientos que pueden curarse por radiación, así como poliacrilatos acrilados que presentan un índice OH de 30 a 300 mg de KOH/g.

Además, los diluyentes reactivos ya descritos y conocidos en la técnica de los recubrimientos que pueden curarse por radiación pueden usarse como constituyente de d), siempre y cuando contengan grupos reactivos con grupos NCO.

Como iniciadores del componente e) para una polimerización radicalica pueden usarse iniciadores que se activan mediante radiación y/o térmicamente. A este respecto se prefieren los fotoiniciadores que se activan mediante luz UV o visible. Los fotoiniciadores son compuestos conocidos en sí, distribuidos comercialmente, en los que se diferencia entre iniciadores unimoleculares (tipo I) y bimoleculares (tipo II). Los sistemas (de tipo I) adecuados son 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. Otros adecuados son los iniciadores (de tipo II) como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de bisacilfosfina, ésteres del ácido fenilgloxílico, canfoquinona, α - aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas y α -hidroxialquilfenonas.

Los iniciadores que se usan en cantidades entre el 0,1 y el 10 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 5 % en peso, referido al peso del aglutinante de barniz, pueden usarse como sustancias únicas o, debido a efectos sinérgicos frecuentemente más ventajosos, también en combinación entre sí.

Si se usan haces de electrones en lugar de radiación UV, entonces no se necesita ningún fotoiniciador. La radiación electrónica se produce, como es conocido por el experto, mediante emisión térmica y se acelera mediante una diferencia de potencial. Luego, los electrones de alta energía chocan contra una lámina de titanio y se desvían hacia los aglutinantes que van a curarse. Los principios generales del curado por radiación electrónica se describen en detalle en "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints", volumen 1, P. K. T. Oldring (Ed.), SITA Technology, Londres, Inglaterra, páginas 101-157, 1991.

En el caso de un curado térmico de los dobles enlaces activados, éste también puede tener lugar con adición de formadores de radicales que se desintegran térmicamente. Son adecuados, como es conocido por el experto, por ejemplo, compuestos peroxídicos como dialcoxidicarbonatos como por ejemplo, peroxidicarbonato de bis(4-*terc*-butilciclohexilo), peróxidos de dialquilo como por ejemplo peróxido de dilaurilo, perésteres de ácidos aromáticos o alifáticos como por ejemplo perbenzoato de *terc*-butilo o peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-amilo,

peróxidos inorgánicos como por ejemplo peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio, peróxidos orgánicos como por ejemplo 2,2-bis(*terc*-butilperoxi)butano, peróxido de dicumilo, hidroperóxido de *terc*-butilo o también compuestos azoicos 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-metil-propionamida), 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 sumamente 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 usar una combinación de iniciadores que se activan mediante luz UV y térmicamente.

A los coadyuvantes y aditivos del componente e) pertenecen disolventes del tipo previamente mencionado en E).

Además, para aumentar la estabilidad a la intemperie de la capa de barniz curada, en e) también pueden estar contenidos absorbentes de UV y/o estabilizantes de HALS. Se prefiere la combinación. Los primeros deben tener un intervalo de absorción de como máximo 390 nm, como tipos de trifeniltriazina (por ejemplo, Tinuvin® 400 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania)), benzotriazoles como Tinuvin® 622 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania) o dianilidas del ácido oxálico (por ejemplo, Sanduvor® 3206 (Clariant, Muttenz, Suiza)) y se añaden en el 0,5-3,5 % en peso referido a la resina sólida. Pueden obtenerse comercialmente estabilizantes de HALS adecuados (Tinuvin® 292 o Tinuvin® 123 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania) o Sanduvor® 3258 (Clariant, Muttenz, Suiza). Las cantidades preferidas son del 0,5-2,5 % en peso referido a la resina sólida.

También pueden estar contenidos en e) pigmentos, tintes, cargas, aditivos de nivelación y de desaireación.

Además, siempre y cuando sea necesario, los catalizadores conocidos de la química de poliuretano pueden estar contenidos en e) para acelerar la reacción NCO/OH. Estos son, por ejemplo, sales de estaño o de cinc o compuestos organoestánnicos, 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 diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO).

La aplicación de los agentes de recubrimiento según la invención sobre el material que va a recubrirse tiene lugar con los procedimientos habituales y conocidos en la tecnología de los recubrimientos, como rociado, rasqueteado, con rodillos, colada, inmersión, proyección, pintado o pulverización o mediante técnicas de impresión como serigrafía, grabado en hueco,

impresión flexográfica o impresión offset, así como mediante procedimientos de transferencia.

Sustratos adecuados son por ejemplo madera, metal, también especialmente metal como se usa en las aplicaciones del denominado esmaltado de alambres, barnizado de bobinas, de latas o de recipientes, además también plástico 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, madera, materias derivadas de la madera, corcho, compuestos unidos inorgánicos como placas de madera y fibrocemento, conjuntos electrónicos o sustratos minerales. También pueden barnizarse sustratos que están compuestos por materiales distintos de los previamente mencionados, o sustratos ya recubiertos como automóviles, aviones o barcos, así como sus piezas, especialmente carrocerías o piezas montadas. También es posible aplicar el agente de recubrimiento sólo temporalmente sobre un sustrato, luego curarlo parcial o completamente y, dado el caso, quitarlo de nuevo para preparar, por ejemplo, láminas.

Para el curado, por ejemplo los disolventes contenidos pueden eliminarse completa o parcialmente mediante ventilación.

A continuación o al mismo tiempo puede realizarse consecutivamente o simultáneamente el o los procesos de curado térmicos y fotoquímicos, dado el caso necesarios.

En caso de ser necesario, el curado térmico puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, pero también a alta temperatura, preferiblemente a de 40 a 160 °C, preferiblemente a de 60 a 130 °C, con especial preferencia a de 80 a 110 °C.

En el caso de uso de fotoiniciadores en e), el curado por radiación se lleva a cabo preferiblemente mediante la influencia de radiación rica en energía, es decir, radiación UV o luz del día, por ejemplo luz de la longitud de onda de 200 a 700 nm o mediante irradiación con electrones de alta energía (radiación electrónica, 150 a 300 keV). Como fuentes de radiación para la luz o la luz UV sirven, por ejemplo, lámparas de vapor de mercurio a alta o media presión, en las que el vapor de mercurio puede estar modificado mediante dopaje con otros elementos como galio o hierro. También son posibles láser, lámparas pulsadas (conocidas con la denominación de emisores relámpago de UV), lámparas halógenas o emisores de excímeros. Los emisores pueden, debido al tipo de construcción o mediante el uso de filtros y/o reflectores especiales, equiparse de tal manera que se impida la salida de una parte del espectro de UV. A modo de ejemplo, la radiación asociada a UV-C o UV-C y UV-B puede filtrarse, por ejemplo, debido a motivos de higiene en el trabajo. Los emisores pueden estar

instalados de manera fija, de modo que el producto que va a irradiarse se mueve mediante un dispositivo mecánico por delante de la fuente de radiación o los emisores pueden ser móviles y el producto que va a irradiarse no cambia su lugar en el curado. La dosis de radiación normalmente suficiente para la reticulación en el curado por UV está en el intervalo de 80 a 5000 mJ/cm².

La irradiación también puede realizarse, dado el caso, con exclusión de oxígeno, por ejemplo, en una atmósfera de gas inerte o atmósfera reducida en oxígeno. Como gases inertes son adecuados preferiblemente nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles o gases de combustión. Además, la irradiación puede tener lugar cubriendo el recubrimiento con medios transparentes para la radiación. Ejemplos de éstos son, por ejemplo, láminas de plástico, vidrio o líquidos como agua.

El tipo y la concentración del iniciador, dado el caso usado, debe variarse, de la forma conocida por el experto, dependiendo de la dosis de radiación y de las condiciones de curado.

Con especial preferencia, para el curado se usan emisores de mercurio a alta presión en instalaciones fijas. Entonces, los fotoiniciadores se usan en concentraciones del 0,1 al 10 % en peso, con especial preferencia del 0,2 al 3,0 % en peso referido al sólido del recubrimiento. Para el curado de estos recubrimientos se usa preferiblemente una dosis de 200 a 3000 mJ/cm² medida en un intervalo de longitud de onda de 200 a 600 nm.

Cuando se usan iniciadores térmicamente activables en d) mediante aumento de la temperatura. A este respecto, la energía térmica se aporta al recubrimiento mediante radiación, conducción de calor y/o convección, usándose normalmente los emisores de infrarrojos, emisores de infrarrojo cercano y/u hornos habituales en la tecnología de los recubrimientos.

Los espesores de capa aplicados (antes del curado) están normalmente entre 0,5 y 5000 µm, preferiblemente entre 5 y 1000 µm, con especial preferencia entre 15 y 200 µm. En el caso de uso de disolventes, éstos se eliminan después de la aplicación y antes del curado mediante los procedimientos corrientes.

Ejemplos

Todas las indicaciones en porcentaje se refieren, siempre y cuando no se indique de otra manera, a porcentaje en peso.

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

Las mediciones de viscosidad se realizaron con un viscosímetro cono-plato (SM-KP), Viskolab LC3/ISO de la empresa Paar Physica, Ostfildern, Alemania, según ISO/DIS 3219 : 1990.

La espectroscopia infrarroja se realizó en películas de líquido aplicadas entre placas de cloruro de sodio en un aparato de modelo 157 de Perkin Elmer, Überlingen, Alemania.

La determinación de los contenidos de estructuras de trómero, uretdiona, alofanato y uretano en el producto final se calculó mediante espectroscopia de RMN. Para ello, se registraron espectros de RMN ^{13}C de una muestra en CDCl_3 (DPX 400 y AVC 400 de la empresa Bruker, Karlsruhe, Alemania, frecuencia de resonancia 100 MHz, intervalo de relajación 4 s, 2000 barridos, tiempo de adquisición 1,03 segundos y ángulo de excitación de 30°) y mediante las integrales de señal a δ (^{13}C) = 121,4 ppm (1C; NCO), 148,4 ppm (3C, trómero), 153,8 ppm (1C; alofanato), 156,3 ppm (1C, uretano) y 157,1 ppm (2C; uretdiona) se calcularon las relaciones molares de las subestructuras.

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

La determinación del sólido tuvo lugar según DIN 53216/1, borrador 4/89, ISO 3251.

La temperatura ambiente de 23°C reinante en el momento de la realización del experimento se denomina TA.

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

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

Los ejemplos 1-3 describen la preparación de fenolatos catalíticamente activos adecuados que se usan en los ejemplos 4-5 para la reacción de compuestos que contienen grupos uretdiona con compuestos hidroxílicos etilénicamente insaturados para dar compuestos que contienen alofanato correspondientes.

Ejemplo 1 4-(metoxycarbonil)fenolato de tetrabutilamonio

En un matraz de vidrio con condensador de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico y termómetro interior se dispusieron a temperatura ambiente 38,00 g de éster metílico del ácido 4-hidroxibenzoico y 277,92 g de agua y se agitaron bien. A continuación se añadieron 162,00 g de hidróxido de tetrabutilamonio (40 % en agua) y se calentó hasta 60 °C. La mezcla de reacción se agitó una hora a 60 °C (el contenido del matraz se volvió transparente). Entonces, la mezcla de reacción se enfrió y el agua se separó por destilación a vacío, 2 kPa, a 30-45 °C. Entonces, el producto se lavó con acetato de butilo y se secó en una estufa de secado a vacío a 80 °C y 1 kPa. Se obtuvo un sólido blanco.

Ejemplo 2 4-formilfenolato de tetrabutilamonio

En un matraz de vidrio con condensador de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico y termómetro interior se dispusieron a temperatura ambiente 7,64 g de 4-hidroxibenzaldehído y 93,86 g de agua y se agitaron bien. A continuación se añadieron 40,54 g de hidróxido de tetrabutilamonio (40 % en MeOH) y se calentó hasta 60 °C. La mezcla de reacción se agitó una hora a 60 °C (el contenido del matraz se volvió transparente). Entonces, la mezcla de reacción se enfrió y los disolventes (metanol y agua) se separaron por destilación a vacío, 2 kPa, a 30-45 °C. Entonces, el producto se lavó con acetato de butilo y se secó en una estufa de secado a vacío a 80 °C y 1 kPa. Se obtuvo un sólido beige blanquecino.

Ejemplo 3 Salicilato de tetrabutilamonio

En un matraz de vidrio con condensador de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico y termómetro interior se dispusieron a temperatura ambiente 35,90 g de éster etílico del ácido salicílico y 282,13 g de agua y se agitaron bien. A continuación se añadieron 139,98 g de hidróxido de tetrabutilamonio (40 % en agua) y se calentó hasta 60 °C. La mezcla de reacción se agitó una hora a 60 °C (el contenido del matraz se volvió transparente). Entonces, la mezcla de reacción se enfrió y el agua se separó por destilación a vacío, 2 kPa, a 30-45 °C. El residuo se recogió en 200 ml de tolueno a 60 °C. A continuación se separó de nuevo por destilación. El residuo recristalizó en 50 ml de acetato de butilo. El producto se separó por filtración, se lavó con acetato de butilo y se secó en una estufa de secado a vacío a 80 °C y 1 kPa. Se obtuvo un sólido blanco.

Ejemplo 4 Aglutinante que contiene alofanato según la invención

En un matraz de tres bocas con condensador de reflujo, agitador, embudo de goteo y conducción de aire (6 l/h) se dispusieron 42,70 g de Desmodur® N3400, 0,15 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol y 0,001 g de Desmorapid® Z a TA y después se calentó hasta 60 °C. Se añadieron lentamente gota a gota 75,72 g de Tone® M100, alcanzándose una temperatura máxima de 70 °C. Después, la mezcla de reacción se mantuvo a 70 °C hasta el contenido de

NCO < 0,2 %. A continuación, la mezcla de reacción se calentó hasta 80 °C y se añadió gota a gota una mezcla de 31,05 g de Tone[®] M100 y 0,37 g del catalizador preparado según el ejemplo 1. La mezcla de reacción se mantuvo a 80 °C hasta que en el espectro de IR a $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$ ya no pudo detectarse ningún grupo uretdiona. Se obtuvo un producto transparente con una viscosidad de 9.300 mPas/23 °C, un contenido de NCO del 0 %, un contenido de trímero del 6,5 % en mol, un contenido de alofanato del 32,0 % en mol, un contenido de uretano del 61,5 % en mol y un contenido de uretdiona del 0 % en mol.

Ejemplo 5 Aglutinante que contiene alofanato según la invención

En un matraz de tres bocas con condensador de reflujo, agitador, embudo de goteo y conducción de aire (6 l/h) se dispusieron 53,48 g de Desmodur[®] N3400, 0,08 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol y 0,001 g de Desmorapid[®] Z a TA y después se calentó hasta 60 °C. Se añadieron lentamente gota a gota 31,83 g de acrilato de 2-hidroxietilo, alcanzándose una temperatura máxima de 70 °C. Después, la mezcla de reacción se mantuvo a 70 °C hasta el contenido de NCO < 0,1 %. A continuación se añadió gota a gota una mezcla de 15,66 g de acrilato de 2-hidroxietilo y 0,51 g del catalizador del ejemplo 3. La mezcla de reacción se calentó y se mantuvo a 80 °C hasta que en el espectro de IR a $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$ sólo pudo detectarse después de 3,5 h una señal muy débil para los grupos uretdiona. Se añadieron 0,10 g de cloruro de benzoílo y se enfrió rápidamente hasta TA. En una muestra extraída se determinó mediante cromatografía de gases un contenido de acrilato de hidroxietilo del 4,15 %. Se efectuó la adición de 6,8 g de acrilato de hidroxietilo y se agitó a 80 °C hasta que en el espectro de IR a $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$ ya no estaba presente ninguna señal para el grupo isocianato. En una muestra extraída se determinó mediante cromatografía de gases el contenido de acrilato de hidroxietilo del 0,07 %. Se obtuvo un producto transparente con una viscosidad de 56.500 mPas/23 °C y un contenido de NCO del 0 %.

Ejemplo comparativo C 1 Experimento de la preparación de un aglutinante que contiene alofanato

Se probó la aptitud de los catalizadores descritos en el documento US-A200330153713 para la reticulación de barnices en polvo a partir de endurecedores que contienen grupos uretdiona y compuestos hidroxílicos poliméricos sin dobles enlaces activados:

Se repitió el ejemplo 5 con la diferencia de que en lugar del catalizador del ejemplo 3 ahora se usaron 0,51 g de hidróxido de tetrabutilamonio como catalizador. La mezcla de reacción se calentó y se mantuvo a 80 °C hasta que en el espectro de IR a $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$ sólo pudo detectarse después de 2 h una señal muy débil para los grupos uretdiona. Se añadieron 0,10 g de cloruro de benzoílo y se enfrió rápidamente hasta TA. Con esto se enturbió la mezcla de reacción. En una muestra extraída se determinó mediante cromatografía de gases un

contenido de acrilato de hidroxietilo del 2,4 %. A la mezcla de reacción se añadieron 5,20 g de Desmodur[®] N3400 y se agitó a 70 °C hasta que ya no estaba presente ninguna señal para el grupo isocianato en el espectro de IR a $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$. En una muestra extraída se determinó mediante cromatografía de gases el contenido de acrilato de hidroxietilo del 0,17 %. Se obtuvo un producto turbio con una viscosidad de 84.000 mPas/23 °C y un contenido de NCO del 0 %.

Ejemplo comparativo C 2 Experimento de la preparación de un aglutinante que contiene alofanato

Se probó la aptitud de los catalizadores descritos en el documento US-A200330153713 para la reticulación de barnices en polvo a partir de endurecedores que contienen grupos uretdiona y compuestos hidroxílicos poliméricos sin dobles enlaces activados:

Se repitió el ejemplo 5 con la diferencia de que en lugar del catalizador del ejemplo 3 ahora se usaron 0,67 g de fluoruro de tetrabutilamonio como catalizador. La mezcla de reacción se calentó y se mantuvo a 80 °C hasta que en el espectro de IR a $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$ sólo pudo detectarse después de 3 h una señal muy débil para los grupos uretdiona. Se añadieron 0,10 g de cloruro de benzoilo y se enfrió rápidamente hasta TA. Con esto se enturbió considerablemente la mezcla de reacción, se formó un precipitado incoloro. En una muestra extraída se determinó mediante cromatografía de gases el contenido de acrilato de hidroxietilo del 1,7 %. A la mezcla de reacción se añadieron 4,30 g de Desmodur[®] N3400 y se agitó a 70 °C hasta que en el espectro de IR a $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$ ya no estaba presente ninguna señal para el grupo isocianato. En una muestra extraída se determinó mediante cromatografía de gases el contenido de acrilato de hidroxietilo del 0,15 %. Se obtuvo un producto turbio con una viscosidad de 92.000 mPas/23 °C y un contenido de NCO del 0 %.

Los ejemplos comparativos 6 y 7 muestran que las sustancias adecuadas para la reticulación de barnices en polvo para revestimiento electrostático compuestos por endurecedores que contienen grupos uretdiona y compuestos hidroxílicos poliméricos no son adecuados para una síntesis específica de alofanatos a partir de uretdionas y alcoholes. Los productos así obtenidos son turbios y relativamente muy viscosos, de manera que no son aptos para la preparación de recubrimientos.

Ejemplo 6 Formulación de barniz y barniz

Se mezcló intensamente una parte del producto del ejemplo 5 con 3,0 % del fotoiniciador Darocur[®] 1173. Mediante una rasqueta de huesos con una hendidura de 90 μm se aplicó la mezcla como una fina película sobre una placa de vidrio. Después de la irradiación UV (emisor de mercurio a media presión, IST Metz GmbH, Nürtingen, Alemania, 750 mJ/cm^2) se obtuvo un duro recubrimiento transparente que no pudo arañarse mediante lana de acero (tipo 0/0/0) en diez carreras dobles con una fuerza dirigida sobre la película de 500 g.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de aglutinantes que contienen grupos alofanato, que en el átomo de oxígeno unido mediante dos enlaces sencillos del grupo alofanato presentan
5 restos orgánicos con grupos activados que, bajo la influencia de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados, en el que se hacen reaccionar
- A) uno o varios compuestos que contienen grupos uretdiona con
- B) uno o varios compuestos con funcionalidad OH que presentan grupos que, bajo la influencia de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente
10 insaturados, y
- C) dado el caso, otros compuestos reactivos frente a los grupos NCO
- D) en presencia de uno o varios compuestos que contienen grupos fenolato como catalizadores y
- E) opcionalmente coadyuvantes y aditivos.
- 15
2. Procedimiento para la preparación de aglutinantes que contienen grupos alofanato según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos del componente A) que contienen grupos uretdiona se basan en hexametildiisocianato.
- 20
3. Procedimiento para la preparación de aglutinantes que contienen grupos alofanato según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en el componente B) se usa acrilato de 2-hidroxietilo y/o acrilato de 4-hidroxibutilo.
4. Procedimiento para la preparación de aglutinantes que contienen grupos alofanato
25 según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en el componente D) se usa como catalizador 4-(metoxicarbonil)fenolato de tetrabutilamonio, 2-(metoxicarbonil)fenolato de tetrabutilamonio, 4-formilfenolato de tetrabutilamonio, 4-nitrilfenolato de tetrabutilamonio, 4-(metoxicarbonil)fenolato de tetrabutilfosfonio, 2-(metoxicarbonil)fenolato de tetrabutilfosfonio, 4-formilfenolato de tetrabutilfosfonio, salicilato de tetrabutilamonio y/o salicilato de
30 tetrabutilfosfonio.
5. Procedimiento para la preparación de aglutinantes que contienen grupos alofanato según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las temperaturas del procedimiento ascienden a 40 a 100° C.

6. Aglutinantes que contienen grupos alofanato con grupos activados que, bajo la influencia de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados, que pueden obtenerse según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5.
- 5
7. Aglutinantes que contienen grupos alofanato según la reivindicación 6, caracterizados porque presentan una viscosidad a 23° C de ≤ 100000 mPas.
8. Uso de los aglutinantes que contienen grupos alofanato según la reivindicación 6 ó 7 en la preparación de recubrimientos, barnices, adhesivos, tintas de impresión, resinas de colada, masas dentales, encolantes, sustancias protectoras fotosensibles, sistemas estereolitográficos, resinas para materiales compuestos y masas para juntas.
- 10
9. Agente de recubrimiento que contiene
- 15
- a) uno o varios aglutinantes que contienen grupos alofanato según la reivindicación 6 ó 7,
- b) dado el caso, uno o varios poliisocianatos con grupos isocianato libres o bloqueados que están libres de grupos que, bajo la influencia de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados,
- 20
- c) dado el caso, otros compuestos distintos de los de a) que presentan grupos que, bajo la influencia de radiación actínica, reaccionan con polimerización con compuestos etilénicamente insaturados y, dado el caso, grupos NCO libres o bloqueados,
- d) dado el caso, uno o varios compuestos que contienen hidrógeno activo que reaccionan con isocianatos
- 25
- e) iniciadores,
- f) dado el caso disolventes y
- g) dado el caso, coadyuvantes y aditivos.
10. Sustratos recubiertos con recubrimientos que pueden obtenerse a partir de aglutinantes que contienen grupos alofanato según la reivindicación 6 ó 7.
- 30