



(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **24/04/2006** (51) Int. Cl.?: **C09D 175/16**
(22) Fecha de presentación: **08/09/2005**
(21) Número de solicitud: **PA05009604**

(30) Prioridad(es): **09/09/2004 DE 102004043538.3**

(71) Solicitante:
BAYER MATERIALSCIENCE AG
51368 Leverkusen DE

(72) Inventor(es):
CHRISTOPHE DETREMBLEUR
42 rue Haute Liege 4000 BE

(74) Representante:
JAVIER UHTHOFF ORIVE.*
Hamburgo No. 260 Distrito Federal 06600 MX

(54) Título: **AGLUTINANTES DE CURACION POR RADIACION Y UN PROCESO PARA SU PREPARACION.**

(54) Title: **RADIATION-CURING BINDERS AND A PROCESS FOR THEIR PREPARATION.**

(57) **Resumen**

La invencion se refiere a un proceso para preparar aglutinantes que contienen 1) grupos alofanato, 2) grupos que reaccionan con los compuestos etilenicamente insaturados con polimerizacion despues de la exposicion a radiacion actinica (grupos de curacion por radiacion) y 3) opcionalmente grupos reactivos al NCO, mediante reaccion a temperaturas (130YC A) uno o mas compuestos funcionales de NCO que contienen grupos uretdiona con B) uno o mas compuestos que contienen grupos reactivos con el isocianato y grupos que reaccionan con compuestos etilenicamente insaturados con polimerizacion despues de la exposicion a la radiacion actinica (grupos de curacion por radiacion), y luego C) con uno o mas compuestos que contienen hidroxilo, saturados diferentes de B), al menos uno de estos compuestos tienen una funcionalidad OH (2, en presencia de D) un catalizador que tiene uno o mas compuestos de zinc, la reaccion con los compuestos C) tiene lugar al menos proporcionalmente con la formacion de grupos alofanato. La presente invencion tambien se refiere a los aglutinantes obtenidos mediante el proceso de la invencion.

(57) **Abstract**

The invention relates to a process for preparing binders which contain 1) allophanate groups, 2) groups that react with ethylenically unsaturated compounds with polymerization on exposure to actinic radiation (radiation-curing groups) and 3) optionally NCO-reactive groups, by reacting at temperatures <=130 DEG C. A) one or more NCO-functional compounds containing uretdione groups with B) one or more compounds that contain isocyanate-reactive groups and groups that react with ethylenically unsaturated compounds with polymerization on exposure to actinic radiation (radiation-curing groups), and then C) with one or more saturated, hydroxyl-containing compounds other than B), at least one of these compounds having an OH functionality of >=2, in the presence of D) a catalyst containing one or more zinc compounds, the reaction with compounds C) taking place at least proportionally with the formation of allophanate groups. The present invention also relates to the binders obtained by the pro cess of the invention.

**AGLUTINANTES DE CURACION POR RADIACION Y UN PROCESO PARA SU
PREPARACION**

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a un proceso para
preparar aglutinantes que contienen grupos alofanatos, grupos
que reaccionan con los compuestos etilénicamente insaturados
con polimerización después de la exposición a radiación
actínica y los cuales opcionalmente también contienen grupos
10 reactivos al isocianato, a los aglutinantes resultantes y a su
uso en composiciones de recubrimiento.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La curación de los sistemas de recubrimiento que
llevan dobles enlaces activados por radiación actínica, tales
15 como luz UV, radiación IR o haces de electrones, es conocida y
es establecida en la industria. Este es uno de los métodos de
curación más rápidos en la tecnología de recubrimiento. Las
composiciones de recubrimiento basadas en este principio son
de este modo denominadas como sistemas curables por radiación
20 o actínicamente curables.

Las propiedades particularmente ventajosas pueden
ser obtenidas si la curación por radiación es combinada con un
segundo paso de reticulación, de modo que ésta pueda ser
controlada independientemente del mismo. Los sistemas de
25 recubrimiento de este tipo son denominados como sistemas de

curación doble (por ejemplo, Macromol. Symp. 187, 531-542, 2002, definido en la página 534).

Debido a los requerimientos ambientales y económicos impuestos sobre los sistemas de recubrimiento modernos, por ejemplo, que éstos deben utilizar tan pocos solventes orgánicos como sea posible, o nada del todo, para ajustar la viscosidad, existe un deseo para utilizar materias primas de recubrimientos que sean ya de baja viscosidad. Conocidos para este propósito son los poliisocianatos que tienen grupos alofanato como se describen, entre otras, en la patente Europea EP-A 0 682 012.

En la industria, estas sustancias son preparadas mediante la reacción de un alcohol monohídrico o polihídrico con diisocianato alifático y/o cicloalifático en exceso (ver patente Británica GB-A 994 890, patentes Europeas Nos. EP-A 0 000 194 ó EP-A 0 712 840). Esto es seguido por la eliminación del diisocianato sin reaccionar, por medio de destilación bajo presión reducida. De acuerdo a la patente Alemana No. DE-A 198 60 041 este procedimiento puede ser también llevado a cabo con compuestos con grupo funcional OH que tienen dobles enlaces activados, tales como acrilatos de hidroxialquilo, aunque incurren dificultades en relación a la preparación de productos particularmente de bajo contenido monomérico. Ya que el paso de destilación debe tener lugar a temperaturas hasta de 135°C, con el fin de ser capaces de disminuir el contenido

de isocianato residual suficientemente (<0.5% del peso del monómero residual), es posible que los dobles enlaces reaccionen, con polimerización, bajo iniciación térmica, incluso durante el proceso de purificación, lo que significa
5 que ya no son obtenidos productos ideales.

La patente Europea No. EP-A 0 825 211 describe un proceso para sintetizar estructuras alofanato a partir de oxadiazintronas, aunque no son conocidos derivados de curación por radiación con dobles enlaces activados. Todo lo
10 que se menciona es el uso de poliésteres que contienen maleinato y/o fumarato; la posibilidad de curación por radiación no es descrita.

La patente de los Estados Unidos No. 5 777 024 describe la preparación de alofanatos de curación por
15 radiación de baja viscosidad, mediante una reacción de monómeros con grupo funcional hidroxilo que poseen dobles enlaces activados con isocianurato y modificadores de alofanato que contienen grupos NCO.

La formación de los compuestos alofanato por
20 apertura del anillo de las uretdionas con alcoholes, es conocida en principio como un mecanismo de reticulación en materiales de recubrimiento con polvo (ver Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001, 28th, 405-419, y también la Solicitud de
25 Patente de los Estados Unidos Número US-A 2003/0153713). No

obstante, las temperaturas de reacción requeridas para este propósito son demasiado altas ($\geq 130^{\circ}\text{C}$) para una preparación dirigida de monómeros de curación por radiación, basados en alofanato con dobles enlaces activados.

5 Históricamente, la reacción directa de los anillos de uretdiona con alcoholes a los alofanatos, fue primeramente investigada para los materiales de recubrimiento de 2K [2-
componentes]-poliuretano, libres de isocianato, llevados por solventes. Sin catálisis, esta reacción no es de importancia
10 técnica, debido a la baja velocidad de reacción (F. Schmitt, *Angew. Makromol. Chem.* (1989), 171 pp. 21-38). Con catalizadores apropiados, no obstante, la reacción de reticulación entre los curativos de uretdiona basados en HDI y los polioles, se dice que comienza de 60 a 80°C (K.B.
15 Chandalia; R.A. Englebach; S.L. Goldstein; R.W. Good; S.H. Harris; M.J. Morgan; P.J. Whitman; R.T. Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium, (2001), pp. 77-89). La estructura de estos catalizadores no ha sido publicada hasta la fecha. Los
20 productos comerciales preparados mediante la utilización de esta reacción tampoco son descritos a la fecha.

En resumen, se puede establecer que la preparación de alofanatos de curación por radiación de baja viscosidad, que tienen grupos reactivos al isocianato mediante una
25 reacción de apertura de anillo de los alcoholes que llevan

dobles enlaces activados, con uretdionas a temperaturas $\leq 130^{\circ}\text{C}$, no se describe explícitamente en la técnica anterior.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que a partir de la reacción de uretdionas con alcoholes insaturados olefínicos que contienen preferentemente dobles enlaces 5 activados y compuestos saturados que tienen al menos dos grupos reactivos al isocianato es posible, utilizando sales de amonio o sales de fosfonio de ácidos carboxílicos alifáticos como catalizadores, obtener alofanatos de curación por 10 radiación de baja viscosidad con bajas fracciones de monómeros residuales a bajas temperaturas incluso $\leq 130^{\circ}\text{C}$. Cuando tales reticuladores contienen no solamente grupos funcionales de curación por radiación sino también grupos funcionales que son reactivos hacia los grupos NCO, éstos son denominados como 15 reticuladores de curación doble.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La invención se refiere a un proceso para preparar aglutinantes que contienen 1) grupos alofanatos, 2) grupos que reaccionan con los compuestos etilénicamente insaturados con 20 polimerización después de la exposición a la radiación actínica (grupos de curación por radiación) y 3) opcionalmente grupos reactivos al NCO, mediante reacción a temperaturas $\leq 130^{\circ}\text{C}$.

A) uno o más compuestos con grupo funcional NCO que 25 contienen grupos uretdiona con

- B) uno o más compuestos que contienen grupos reactivos al isocianato y grupos que reaccionan con los compuestos etilénicamente insaturados con polimerización después de la exposición a la radiación actínica (grupos de curación por radiación), y luego
- 5 C) con uno o más compuestos que contienen hidroxilo, saturados, diferentes de B), al menos uno de estos compuestos tiene una funcionalidad $OH \geq 2$, en presencia de
- 10 D) un catalizador que contiene uno o más compuestos de zinc, la reacción con los compuestos C) tiene lugar al menos proporcionalmente con la formación de grupos alofanato.

La presente invención también se refiere a los aglutinantes obtenidos mediante el proceso de la invención.

15 La presente invención se refiere además a las composiciones de recubrimiento que comprenden

- a) uno o más aglutinantes obtenidos de acuerdo con la invención,
- b) opcionalmente uno o más poliisocianatos que contienen
- 20 grupos isocianato libres o en bloque, los cuales contienen, opcionalmente grupos que reaccionan con los compuestos etilénicamente insaturados con polimerización después de la exposición a la radiación actínica,
- c) opcionalmente compuestos diferentes de a), los cuales
- 25 contienen grupos que reaccionan con los compuestos

etilénicamente insaturados, con polimerización después de la exposición a la radiación actínica, y contienen opcionalmente grupos reactivos al NCO,

- d) opcionalmente uno o más compuestos reactivos con isocianato que contienen un hidrógeno activo, que están libres de grupos que reaccionan con los compuestos etilénicamente insaturados, con polimerización después de la exposición a la radiación actínica, y
- e) uno o más iniciadores.

10 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Para los propósitos de la presente invención los términos "grupos de curación por radiación", "grupos actínicamente curables" y "grupos que reaccionan con compuestos etilénicamente insaturados con polimerización después de la exposición a la radiación actínica" son utilizados simultáneamente.

Los compuestos del componente B) incluyen grupos que reaccionan con los compuestos etilénicamente insaturados con polimerización después de la exposición a la radiación actínica, tales como los grupos vinilo, éter vinílico, propenilo, alilo, maleilo, fumarilo, maleimida, dicitlopentadienilo, acrilamida, acrilóilo y metacrilóilo. Los grupos activados preferidos son los grupos éter de vinilo, acrilato y/o metacrilato, más preferentemente los grupos acrilato.

Los grupos reactivos la NCO incluyen los grupos funcionales OH-, SH- y NH-, preferentemente grupos hidroxilo, grupos amino primarios o secundarios y grupos aspartato, y más preferentemente grupos hidroxilo.

5 El componente A) incluye cualesquiera compuestos orgánicos que tengan al menos una uretdiona o un grupo NCO. Los compuestos utilizados en A) tienen preferentemente un contenido de grupo uretdiona (calculado como $C_2N_2O_2 = 84$ g/mol) de 3% a 60%, más preferentemente de 10% a 15%, y lo más
10 preferentemente de 25% a 40% en peso.

Los compuestos utilizados en A), además de tener grupos uretdiona, tienen también preferentemente de 3% a 60%, más preferentemente de 10% a 50%, y lo más preferentemente de 15% a 25% en peso de los grupos NCO (calculados como NCO = 42
15 g/mol).

Estos compuestos son preferentemente preparados mediante dimerización catalítica de los di- o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o aralifáticos, utilizando procesos conocidos (ver J. Prakt. Chem. 1994, 336,
20 página 196-198).

Los diisocianatos adecuados incluyen 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano, diisocianato de trimetilhexano, 1,3- y 1,4-bis-isocianatometilciclohexano, diisocianato de isoforona (IPDI), 4,4'-
25 diisocianatodieciclohexilmetano, diisocianato de 1,3- y 1,4-

xilileno (producto comercial XDI de Takeda, Japón), 4,4'-diisocianato de difenilmetano y 2,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI) o mezclas de los mismos. Para los fines de la invención se
5 prefiere utilizar el 1,6-diisocianatohexano, diisocianato de isoforona o mezclas de los mismos.

Los ejemplos de catalizadores empleados para la reacción de dimerización incluyen trialquilfosfinas, dimetilaminopiridinas y tris(dimetilamino)fosfina. El
10 resultado de la reacción de dimerización depende de la manera conocida sobre el catalizador utilizado, de las condiciones de proceso y de los diisocianatos empleados. En particular, es posible que sean productos que contengan en promedio más de un grupo uretdiona por molécula, estando sujeto el número de
15 grupos uretdiona a una distribución. Dependiendo del catalizador utilizado, las condiciones de proceso y los diisocianatos empleados, son también formadas mezclas del producto las cuales, además de las uretdionas, también contienen otras unidades estructurales tales como isocianurato
20 y/o iminooxadiazindiona.

Los productos particularmente preferidos pueden ser obtenidos mediante la dimerización catalítica de HDI y tienen un contenido de HDI libre menor de 0.5% en peso; un contenido de NCO de 17 a 25% en peso, preferentemente de 21 a 24% en
25 peso; y una viscosidad de 23°C de 20 a 500 mPas,

preferentemente de 50 a 200 mPas.

Los compuestos con grupo funcional NCO en general, obtenidos mediante dimerización catalítica, son preferentemente utilizados directamente como parte del
5 componente A), pero éstos pueden también ser primeramente sometidos a una reacción adicional y luego utilizados como el componente A). Las reacciones adicionales incluyen el bloqueo de los grupos NCO libres o reacción posterior de los grupos NCO con compuestos reactivos al NCO, que tienen una
10 funcionalidad de dos o más para formar iminooxadiazindiona, isocianurato, uretano, alofanato, urea de biuret, oxadiazintriona, oxazolidinona, acilurea o carbodiimida. Esto da como resultado compuestos que contienen grupos uretdiona que tienen un peso molecular más alto, los cuales dependiendo
15 de las proporciones elegidas, tienen diferentes contenidos de NCO.

Los agentes bloqueadores adecuados incluyen alcoholes, lactamas, oximas, malonatos, acetoacetatos de alquilo, triazoles, fenoles, imidazoles, pirazoles, y aminas,
20 tales como oxima de butanona, diisopropilamina, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, malonato de dietilo, acetoacetato de etilo, oxima de acetona, 3,5-dimetilpirazol, ϵ -caprolactama, N-ter-butilbencilamina, éster carboxietílico de ciclopentanona o mezclas de estos agentes bloqueadores. El
25 procedimiento para el bloqueo del grupo NCO es bien conocido y

descrito en Progress in Organic Coatings 1999, 36, 148-172.

Los compuestos reactivos al NCO que tienen funcionalidad de dos o más para derivatizar las uretdionas utilizadas en A), pueden ser los di- y/o poliisocianatos
5 precedentes, y también alcoholes simples con una funcionalidad de dos o más, tales como etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, dietilenglicol, dipropilenglicol, los butanodiolos isoméricos, neopentilglicol, hexan-1,6-diol, 2-etilhexanodiol, tripropilenglicol, y los derivados alcoxilados
10 de estos alcoholes. Los alcoholes dihídricos preferidos son hexan-1,6-diol, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Los alcoholes trihídricos adecuados incluyen glicerol o trimetilolpropano o sus derivados alcoxilados. Los alcoholes tetrahídricos incluyen pentaeritritol o sus derivados
15 alcoxilados.

Adicionalmente, es también posible utilizar compuestos que tengan una acción hidrofílica y que contengan al menos un grupo reactivo al isocianato para la derivatización, individualmente o como una mezcla. Los
20 compuestos que tienen una acción hidrofílica son de preferencia utilizados cuando el producto de la invención a ser disuelto o disperso en agua o mezclas acuosas.

Los compuestos adecuados con una acción hidrofílica incluyen todos los compuestos iónicos, potencialmente iónicos
25 y no iónicos hidrofílicos, que tengan al menos un grupo

reactivo al isocianato. Como grupos reactivos al isocianato, estos compuestos contienen preferentemente grupos funcionales hidroxilo y/o amino.

Los compuestos hidrofílicos iónicos o potencialmente iónicos son compuestos que tienen al menos un grupo reactivo al isocianato y también al menos una funcionalidad, tal como -COOY, -SO₃Y, -PO(OY)₂ (Y = H, NH₄⁺, catión metálico), -NR₂, -NR₃⁺, -PR₃⁺ (R = H, alquilo, arilo). Por grupos hidrofílicos potencialmente iónicos se entiende aquellos compuestos que después de la interacción con medios acuosos entran en un equilibrio de disociación opcionalmente dependiente del pH, y de este modo tienen una carga negativa, positiva o neutra.

Los ejemplos de compuestos iónicos adecuados, o compuestos que contienen grupos iónicos potenciales, son los ácidos mono- o dihidroxicarboxílicos, los ácidos mono- y diaminocarboxílicos, los ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, los ácidos mono- y diaminosulfónicos, los ácidos mono- y dihidroxifosfónicos o los ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales. Los ejemplos incluyen el ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetiletilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)-etansulfónico, ácido etilendiamino-propil- o butilsulfónico, ácido 1,2- ó 1,3-propilendiamino-β-etilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico,

un aducto de IPDI y ácido acrílico (patente Europea No. EP-A 0 916 647, Ejemplo 1) y sus sales de metal alcalino y/o de amonio, el aducto del bisulfito de sodio con el but-2-en-1,4-diol, polietersulfonato, el aducto propoxilado del 2-
5 butenodiol y NaHSO₃ (descrito por ejemplo en la patente Alemana No. DE-A 2. 446 440, página 5-9, fórmula I-III) y también las unidades estructurales que pueden ser convertidas a grupos catiónicos, tales como N-metildietanolamina.

Los compuestos iónicos o potencialmente iónicos
10 preferidos son aquellos que tienen grupos carboxilo o carboxilato, grupos sulfonato y/o grupos amonio. Los compuestos iónicos particularmente preferidos son aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, tales como las sales de N-(2-
15 aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)etansulfónico, el aducto de IPDI y ácido acrílico (patente Europea No. EP-A-0 916 647, Ejemplo 1) y también ácido dimetilolpropiónico.

Como compuestos no iónicos hidrofílicos es posible utilizar compuestos con una estructura de poliéter,
20 preferentemente poliéteres basados en óxido de alquileo que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino como grupo reactivo al isocianato.

Estos compuestos con una estructura de poliéter incluyen alcoholes de poliéter de óxido de polialquileo
25 monofuncionales, que contienen en promedio de 5 a 70,

preferentemente de 7 a 55, unidades óxido de etileno por molécula, con al menos 30% mol de óxido de etileno, tales como aquellos obtenidos de una manera conocida por la alcoxilación de las moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo, en 5 Ulmanns Eycyclopädie der technischen Chemie, 4ª. Edición, Vol. 19, Verlag Chemie, Weinheim, páginas 31-38).

Los ejemplos de moléculas iniciadoras adecuadas incluyen monoalcoholes saturados tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, 10 los pentanoles isoméricos, hexanoles, octanoles y nonanoles, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos, hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano, alcohol tetrahidrofurfurílico, éteres monoalquílicos de dietilenglicol 15 tales como éter monobutílico de dietilenglicol, alcoholes insaturados (tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleílico), alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles isoméricos o metoxifenoles, alcoholes aralifáticos (tales como alcohol bencílico, alcohol amisílico 20 o alcohol cinamílico), monoaminas secundarias (tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis(2-etilhexil)amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitclohexilamina) y también aminas secundarias heterocíclicas (tales como morfolina, pirrolidina, 25 piperidina o 1H-pirazol). Las moléculas iniciadoras preferidas

son monoalcoholes saturados. Se da preferencia en particular al uso del éter monobutílico de dietilenglicol como la molécula iniciadora.

Los óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son, en particular, óxido de etileno y óxido de propileno, los cuales pueden ser utilizados en cualquier orden, separadamente uno del otro, o en una mezcla, en la reacción de alcoxilación, de modo que son obtenidos los poliéteres en bloque o copoliéteres.

Los compuestos con una estructura de poliéter son preferentemente poliéteres de óxido de polietileno puros o poliéteres de óxido de polialquileo mixtos en los cuales al menos 30% mol, preferentemente al menos 40% mol, de las unidades óxido de alquileo son unidades óxido de etileno. Los compuestos no iónicos preferidos son poliéteres de óxido de polialquileños mixtos, monofuncionales, los cuales contienen al menos 40% mol de unidades óxido de etileno y no más de 60% mol de unidades óxido de propileno.

Especialmente, cuando se utiliza un agente hidrofílico que contiene grupos iónicos, es necesario examinar su efecto sobre la actividad del catalizador D). Por esta razón, si van a ser utilizados los poliisocianatos hidrofílicos, son preferidos los agentes hidrofílicos no iónicos.

Los ejemplos de compuestos adecuados B), los cuales

pueden ser utilizados solos o en mezcla, incluyen el (met)acrilato de 2-hidroxietilo, mono(met)acrilato de óxido de polietileno (por ejemplo, PEA6/PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido), mono(met)acrilato de óxido de polipropileno (por ejemplo, PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido), mono(met)acrilato de óxido de polialquileno (por ejemplo PEM63P, Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido), mono(met)acrilato de poli(ε-caprolactona) (por ejemplo, Tone M100®, Dow, Schwalbach, DE), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, éter vinílico de hidroxibutílico, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, acrilatos con grupo funcional hidroxilo mono-funcionales, di-funcionales, o con mayor funcionalidad tales como el di(met)acrilato de glicerilo, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol o penta(met)acrilato de dipentaeritritol, los cuales son obtenidos mediante la reacción de los alcoholes polihídricos, opcionalmente alcoxilados, tales como trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol o dipentaeritritol con ácido (met)acrílico.

También adecuados como el componente B) son los alcoholes obtenidos a partir de la reacción de los ácidos que contienen dobles enlaces con compuestos epóxido, que contienen opcionalmente dobles enlaces, tales como los productos de reacción de ácido (met)acrílico con el (met)acrilato de

glicidilo o éter diglicídico de bisfenol A. Adicionalmente, es también posible utilizar alcoholes insaturados que son obtenidos a partir de la reacción de los anhídridos de ácido opcionalmente insaturado, con compuestos hidroxílico y 5 compuestos epóxido que contienen opcionalmente grupos acrilato. Los ejemplos incluyen los productos de reacción del anhídrido maleico con el (met)acrilato de 2-hidroxietilo y el (met)acrilato de glicidilo.

Los compuestos particularmente preferidos del 10 componente B) son el acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, Tone M100® (Dow, Schwalbach, DE), (met)acrilato de óxido de polietileno (por ejemplo, PEA6/PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd, Reino Unido), mono(met)acrilato de óxido de polipropileno (por 15 ejemplo, PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido) y los productos de reacción del ácido acrílico con el metacrilato de glicidilo.

El componente C) se selecciona de uno o más 20 compuestos que contienen hidroxilo, saturados, diferentes de B), al menos uno de estos compuestos tiene una funcionalidad $\text{OH} \geq 2$. Los compuestos pueden ser monoméricos y/o poliméricos.

Los compuestos adecuados son mono-, di- o polioles de bajo peso molecular tales como los monoalcoholes, dioles o polioles alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos de cadena 25 corta, por ejemplo, que contienen de 2 a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos de monoalcoholes incluyen metanol, etanol, los propanoles isoméricos, butanoles, pentanoles y también alcoholes de diacetona, alcoholes grasos o alcoholes fluorados (tales como aquellos obtenidos bajo el nombre Zonil® de
5 DuPont.

Los ejemplos de dioles incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-
10 butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, dietiloctanodiol, posicionalmente isoméricos, 1-3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1-4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenil A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxi-ciclohexil)propano) y 2,2-dimetil-3-hidroxiacetato
15 de 2,2-dimetil-3-hidroxiacetato. Los ejemplos de trioles adecuados incluyen trimetiloletano, trimetilolpropano o glicerol, y los ejemplos de polioles adecuados incluyen ditrimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y orbitol. Los alcoholes preferidos son 1,4-butanodiol, 1,4-
20 ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol y trimetilolpropano.

Los polioles de más alto peso molecular, adecuados, incluyen los polioles de poliéster, polioles de poliéster, copolímeros de (met)acrilato con grupo funcional hidroxilo, poliuretanos con grupo funcional hidroxilo o los híbridos
25 correspondientes (ver Römpp Lexikon Chemie, páginas 465-466,

10^a. ed. 1998, Georg-Thieme-Verlag Stuttgart).

Para la preparación de los poliésteres con grupo funcional hidroxilo existen 6 grupos de constituyentes monoméricos en particular que pueden ser empleados.

- 5 1. Los (ciclo)alcanodiolos tales como los alcoholes dihidricos que tienen grupos hidroxilo (ciclo)alifáticamente enlazados. Los ejemplos incluyen los dioles de bajo peso molecular anteriormente mencionados, y también polietileno, polipropileno y polibutileno polibutilenglicoles que tienen un
10 peso molecular promedio en número de 200 a 4000, preferentemente de 300 a 2000 y más preferentemente de 450 a 1200. Los productos de reacción de estos dioles con ϵ -caprolactona u otras lactonas son también dioles adecuados.
- 15 2. Alcoholes con una funcionalidad de 3 ó más y que tienen un peso molecular de 92 a 254, tales como glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol; poliésteres preparados comenzando a partir de estos alcoholes, tales como el producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano con 4 mol de óxido de etileno; o alcoholes
20 obtenidos mediante la reacción de estos alcoholes con ϵ -caprolactona u otras lactonas.
3. Los monoalcoholes tales como etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, ciclohexanol y alcohol bencílico.
- 25 4. Los ácidos dicarboxílicos que tienen un peso molecular

promedio en número de 104 a 600 y/o sus anhídridos, tales como ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetra-hidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, ácido
5 ciclohexandicarboxílico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, anhídrido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, y ácidos grasos diméricos hidrogenados.

10 5. Los ácidos carboxílicos polifuncionales superiores y/o sus anhídridos tales como ácido trimelítico y anhídrido trimelítico.

6. Los ácidos monocarboxílicos, tales como el ácido benzoico, ácido ciclohexancarboxílico, ácido 2-etilhexanoico,
15 ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido laúrico, y ácidos grasos naturales y sintéticos.

Los poliésteres que contienen hidroxilo, adecuados incluyen el producto de reacción de al menos un constituyente del grupo 1 ó 2 con al menos un constituyente del grupo 4 ó 5.
20 Es también posible utilizar los productos de reacción previamente descritos de los alcoholes con lactonas. Los poliésteres que contienen hidroxilo tienen pesos moleculares promedio en número de 500 a 10,000, preferentemente de 800 a 3000 g/mol y un contenido de grupos hidroxilo de 1% a 20%,
25 preferentemente de 3% a 15% en peso. Los poliésteres pueden

ser empleados a 100% de sólidos o en solución en los solventes o diluyentes reactivos que son descritos más adelante, y son adecuados para el proceso de la invención.

Además de los polioles de poliéster precedentes, los
5 compuestos dendriméricos o hiper-ramificados son también adecuados, tales como aquellos obtenidos a partir del pentaeritritol etoxilado y del ácido dimetilolpropiónico.

Los polioles de policarbonato adecuados son obtenidos mediante la reacción de los alcoholes mencionados
10 anteriormente para preparar los polioles de poliéster con carbonatos orgánicos tales como carbonato de difenilo, de dimetilo o de dietilo de acuerdo con los métodos conocidos. Estos tienen preferentemente pesos moleculares promedio en número de 500 a 5000, más preferentemente de 750 a 2500 g/mol,
15 y funcionalidades hidroxilo de 1.5 a 3.

Los ejemplos de poliéteres adecuados incluyen los poliéteres de óxido de alquileno que se preparan a partir de los mono-, di- o polioles de bajo peso molecular, previamente mencionados. También adecuados son los poliéteres obtenidos
20 mediante la polimerización del tetrahidrofurano. Los poliéteres tienen pesos moleculares promedio número de 400 a 13,000, preferentemente de 400 a 2500, y más preferentemente de 500 a 1200 g/mol, y un contenido de grupos hidroxilo de 1% a 25%, preferentemente de 3% a 15% en peso.

25 Los copolímeros de (met)acrilato son descritos más

ampliamente en el documento WO 03/000812 en las páginas 8 a 16, así como los procesos de preparación adecuados, los (co)polímeros de (met)acrilato que son adecuados de acuerdo con la invención son aquellos que tienen al menos un grupo hidroxilo. Los (co)polímeros de (met)acrilato tienen preferentemente peso molecular promedio número de 500 a 10,000, preferentemente de 1000 a 5000, y un contenido de grupos hidroxilo de 1% a 20%, preferentemente de 3% a 15% en peso.

10 Se da preferencia particular a los di- o trioles monoméricos, y también a los poliéteres y/o polilactonas derivadas de éstos y que tienen un peso molecular promedio número por debajo de 1000 g/mol.

Los compuestos catalizadores D) adecuados incluyen, además de los compuestos de zinc para el uso de acuerdo con la invención, los compuestos conocidos para catalizar la reacción de los grupos isocianato con grupos reactivos al isocianato, individualmente o en mezclas uno con el otro.

Los ejemplos incluyen aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-endoetilenpiperazina, N-metilpiperidina, penta-
20 metildietilentriamina, N,N-dimetilaminociclohexano, N,N'-dimetilpiperazina ó 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
25

estaño(II), dilaurato de dibutilestaño(IV), diacetato de dibutilestaño(IV) y glicolato de molibdeno o mezclas de tales catalizadores.

Los compuestos de zinc adecuados incluyen
5 cualesquiera compuestos de zinc orgánicos e inorgánicos, tales como óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato de zinc, fluoruro de zinc, cloruro de zinc, bromuro de zinc, yoduro de zinc, fosfato de zinc, borato de zinc, titanato de zinc, hexafluorosilicato de zinc, sulfito de zinc, sulfato de zinc,
10 nitrato de zinc, tetrafluoroborato de zinc, acetato de zinc, octoato de zinc, ciclohexanbutirato de zinc, laurato de zinc, palmitato de zinc, estearato de zinc, beherato de zinc, citrato de zinc, gluconato de zinc, acetilacetato de zinc, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionato de zinc, trifluoracetato
15 de zinc, trifluorometansulfonato de zinc, dimetilditiocarbamato de zinc y mezclas de estos compuestos.

Los catalizadores D) preferidos son octoato de zinc y/o acetilacetato de zinc. Preferentemente, los compuestos de zinc son exclusivamente utilizados como catalizadores D).

20 Es también posible poner los catalizadores D) mediante métodos conocidos para el experto en la técnica, sobre materiales de soporte y utilizarlos como catalizadores heterogéneos.

Los compuestos del componente catalizador D) pueden
25 ser disueltos ventajosamente en uno de los componentes

utilizados en el proceso, o en una porción de los mismos. En particular, los compuestos de zinc para el uso de acuerdo con la invención se disuelven muy bien en los acrilatos de hidroxialquilo polares, de modo que D) en solución en 5 cantidades pequeñas de B) puede ser dosificado como una solución concentrada en forma líquida.

En el proceso de la invención el componente catalizador D) es preferentemente utilizado en cantidades de 0.001 a 5.0% en peso, más preferentemente de 0.01 a 2.0% en 10 peso y lo más preferentemente de 0.05 a 1.0% en peso, con base en el contenido de sólidos del producto.

Como el componente E) es posible utilizar solventes o diluyentes reactivos. Los solventes adecuados son inertes hacia los grupos funcionales presentes en el producto desde el 15 tiempo de su adición hasta el final del proceso. Los solventes adecuados incluyen aquellos utilizados en la industria de los recubrimientos, tales como hidrocarburos, cetonas y ésteres, por ejemplo, tolueno, xileno, isooctano, acetona, butanona, metilisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de butilo, 20 tetrahidrofurano, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida y dimetilformamida. Se prefiere no agregar ningún solvente.

Como diluyentes reactivos es posible utilizar compuestos que durante la curación con UV son (co)polimerizados y de este modo incorporados dentro de la red 25 polimérica. Cuando estos diluyentes reactivos son puestos en

contacto con compuestos A) que contienen NCO, éstos deben ser inertes hacia los grupos NCO. Cuando éstos son agregados únicamente después de la reacción de A) con B), esta restricción no aplica. Tales diluyentes reactivos son descritos, a manera de ejemplo, en P.K.T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres, páginas 237-285. Estos pueden ser ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, preferentemente ácido acrílico con alcoholes mono- o polifuncionales. Los ejemplos de alcoholes adecuados incluyen los butanoles isoméricos, pentanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanoles; los alcoholes cicloalifáticos tales como isobornol, ciclohexanol y ciclohexanoles alquilados; dicitlopentanol; alcoholes arilalifáticos tales como fenoxietanol y nonilfeniletanol; y alcoholes tetrahidrofurfurílicos. Adicionalmente, es posible utilizar derivados alcoxilados de estos alcoholes.

Los alcoholes dihídricos adecuados incluyen alcoholes tales como etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, dietilenglicol, dipropilenglicol, los butanodiolos isoméricos, neopentilglicol, hexan-1,6-diol, 2-etilhexanodiol, tripropilenglicol o derivados alcoxilados de estos alcoholes. Los alcoholes dihídricos preferidos son hexan-1,6-diol, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Los alcoholes trihídricos adecuados incluyen glicerol o trimetilolpropano o

sus derivados alcoxilados. Los alcoholes tetrahídricos incluyen pentaeritritol o sus derivados alcoxilados.

Los aglutinantes de la invención pueden ser estabilizados contra la polimerización prematura. Por lo tanto, como un constituyente del componente E), antes y/o durante la reacción, preferentemente son agregados estabilizadores fenólicos que inhiben la polimerización. Se hace uso en este contexto de fenoles tales como para-metoxifenil, 2,5-di-ter-butilhidroquinona o 2,6-di-ter-butil-4-
10 metifenol. También son adecuados los compuestos N-oxílicos para la estabilización, tales como el N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) o sus derivados. Los estabilizadores pueden ser también incorporados químicamente dentro del aglutinante, la adecuación en este contexto es
15 poseída por los compuestos de las clases anteriormente mencionadas, especialmente si éstos llevan grupos alcohol alifáticos libres, adicionales o grupos amino primarios o secundarios, y de este modo pueden ser enlazados químicamente a los compuestos del componente A) por medio de grupos uretano
20 o urea. Particularmente adecuados para este propósito son el N-óxido 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina. Son preferidos los estabilizadores fenólicos, especialmente el para-metoxifenol y/o el 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol.

Otros estabilizadores tales como los estabilizadores
25 de luz de amina impedida (HALS), en contraste, son utilizados

menos preferentemente en E), ya que se sabe que éstos no hacen posible tal estabilización efectiva y más bien pueden conducir a polimerización por radicales "deslizantes" de los grupos insaturados.

5 Con el fin de estabilizar la mezcla de reacción, en particular los grupos insaturados, contra la polimerización prematura es posible pasar un gas que contiene oxígeno, preferentemente aire, dentro y/o sobre la mezcla de reacción. Se prefiere que el gas tenga un contenido de humedad muy bajo
10 con el fin de prevenir la reacción no deseada en presencia de isocianato.

 En general, es agregado un estabilizador durante la preparación de los aglutinantes de la invención, y al final, con el fin de lograr una estabilidad a largo plazo, la
15 estabilización es repetida con un estabilizador fenólico, y opcionalmente el producto de reacción es saturado con aire.

 En el proceso de la invención, el componente estabilizador es típicamente utilizado en cantidades de 0.001 a 5.0% en peso, preferentemente de 0.01 a 2.0% en peso y más
20 preferentemente de 0.05 a 1.0% en peso, con base en el contenido de sólido del producto.

 El proceso de la invención es llevado a cabo tal que A) se hace reaccionar primeramente con B) hasta que todos los grupos NCO han reaccionado. El intermediario resultante puede
25 ser opcionalmente almacenado y/o transportado. Esto es luego

seguido por la reacción de los grupos uretdiona con el componente C).

La proporción de los grupos NCO en A) a los grupos reactivos NCO en B) es de 1:1 a 1:15, preferentemente de 1:1 a 1:1.2 y más preferentemente de 1:1. La proporción de los grupos uretdiona en A) a los grupos hidroxilo en C) es de 1:0.4 a 1:6, preferentemente 1:0.9 a 1:4 y más preferentemente 1:0.9 a 1:2. Además, es esencial que la suma de los grupos NCO y los grupos uretdiona en A) exceda la suma de los grupos reactivos a NCO y los grupos reactivos a la uretdiona en B).

Dependiendo de las proporciones seleccionadas, son obtenidos los productos los cuales están ya sea libres de grupos hidroxilo o todavía contienen grupos hidroxilo. Estos productos contienen preferentemente no solamente los grupos de curación por radiación, sino también los grupos reactivos al NCO. El proceso de la invención es llevado a cabo preferentemente a temperaturas de 20 a 130°C, más preferentemente de 40 a 90°C.

La viscosidad de los aglutinantes obtenidos de acuerdo con la presente invención depende en particular de la funcionalidad, del peso molecular y de la naturaleza química del componente C) y también de las proporciones estequiométricas utilizadas. Cuando los dioles o trioles polímeros preferidos, y también los poliéteres y poliacetonas derivados de éstos que tienen un peso molecular promedio en

número por debajo de 1000 g/mol son utilizados, esto da como resultado aglutinantes que tienen preferentemente una viscosidad por debajo de 100,000 mPa.s. a 23°C, más preferentemente inferior a 75,000 mPa.s. a 23°C. El peso molecular promedio en número es preferentemente de 500 a 5000, más preferentemente de 800 a 2000 g/mol.

El proceso de la invención puede ser llevado a cabo continuamente, por ejemplo en un mezclador estático, o por lotes, por ejemplo, en un reactor agitado.

10. Preferentemente, el proceso de la invención es llevado a cabo en un reactor agitado, en cuyo caso la secuencia de adición de los componentes A) y B) en el primer paso del proceso y del intermediario AB) y el componente C) en el segundo paso del proceso, es arbitraria. Los estabilizadores presentes en E) son agregados preferentemente antes de que el componente B) sea expuesto a una carga térmica. Las otras partes del componente E) pueden ser agregadas a cualquier tiempo deseado. Los compuestos de zinc de D) son preferentemente no agregados hasta sino después de la preparación del intermediario AB).

El curso de la reacción puede ser monitorizado por medio de instrumentos de medición adecuados instalados en el recipiente de reacción y/o con base en el análisis de las muestras tomadas. Son conocidas las técnicas adecuadas. Estas incluyen, por ejemplo, mediciones de viscosidad, mediciones de

índice de refracción, del contenido de OH, cromatografía de gases (GC), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infrarrojo (IR) y espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR). Se prefiere utilizar IR para
5 verificar cualesquiera grupos NCO presentes (para grupos NCO alifáticos, la banda a aproximadamente $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$) y, en particular, para grupos uretdiona (por ejemplo, la banda para uretdionas basada en diisocianato de hexametileno a $\nu = 1761 \text{ cm}^{-1}$) y análisis de GC para los compuestos sin reaccionar de B)
10 y C).

Es posible no llevar a cabo la reacción de los grupos uretdiona con los grupos hidroxilo completamente, sino más bien terminar la reacción después de alcanzar una cierta conversión. Una reacción adicional (deslizamiento) puede ser
15 luego suprimida mediante adición de agentes ácidos conocidos para estabilizar los grupos isocianato. Los ácidos o derivados de ácido preferidos incluyen cloruro de benzoilo, cloruro de ftaloilo, ácido fosfinoso, fosfonoso y/o fosforoso, ácido fosfínico, fosfónico y/o fosfórico, los ésteres de ácido de
20 los 6 tipos de ácidos precedentes, el ácido sulfúrico y sus ésteres ácidos y/o ácidos sulfónicos.

Los aglutinantes de la invención pueden ser utilizados para producir recubrimientos y pinturas y también adhesivos, tintas de adición, resinas de vaciado, compuestos
25 dentales, aprestamientos, compuestos fotorresistentes,

sistemas de estereolitografía, resinas para materiales compuestos y selladores. En el caso de la unión o selladura adhesiva, en el caso de la curación por radiación UV, es un requerimiento que al menos uno de los dos sustratos que va a ser enlazado o sellado a otro más, sea permeable a la radiación UV, por ejemplo, éste debe ser transparente. En el caso de haces de electrones, debe ser asegurada suficiente permeabilidad para los electrones. Preferentemente, los aglutinantes son utilizados en pinturas y recubrimientos.

10 Las composiciones de recubrimiento de acuerdo a la invención contienen:

- a) uno o más aglutinantes obtenidos de acuerdo con la invención,
 - b) opcionalmente uno o más poliisocianatos que contienen grupos isocianato libres o bloqueados, los cuales contienen opcionalmente grupos que reaccionan con los compuestos etilénicamente insaturados con polimerización después de la exposición a la radiación actínica,
 - c) opcionalmente compuestos diferentes de a), que contienen grupos que reaccionan con los compuestos etilénicamente insaturados con polimerización después de la exposición a la radiación actínica, y contienen opcionalmente grupos reactivos a NCO,
 - d) opcionalmente, uno o más compuestos reactivos al isocianato que contienen un hidrógeno activo que están
- 15
20
25

libres de grupos que reaccionan con los compuestos etilénicamente insaturados con polimerización después de la exposición a la radiación actínica,

e) uno o más iniciadores, y

5 f) opcionalmente aditivos.

Los poliisocianatos adecuados b) son di- o poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos. Las mezclas de tales diisocianatos o poliisocianatos pueden ser utilizadas. Los ejemplos de
10 diisocianatos o poliisocianatos adecuados incluyen diisocianato de butileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametileno, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos o mezclas de los
15 mismos, o cualquier contenido de isómero deseado, diisocianato de isocianatometil-1,8-octano, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, los diisocianatos de ciclohexandimetileno isoméricos, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4'- y/o 1,6-tolileno, diisocianato de 1,5-naftileno,
20 diisocianato de 2,4'- ó 4,4'-difenilmetano, 4,4',4"-triisocianato de trifenilmetano o aductos de poliisocianato preparados a partir de estos di- y poliisocianatos y que contienen grupos uretano, urea, carbodiimida, acilurea, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazintriona, uretdiona,
25 iminooxadiazindiona, y mezclas de los mismos.

Son preferidos los aductos de poliisocianato basados en diisocianatos oligomerizados y/o derivatizados los cuales han sido liberados del diisocianato en exceso mediante métodos adecuados, particularmente aquellos aductos preparados a partir de diisocianato de hexametileno, diisocianato de isofoforona, y de bis(4,4'-isocianatociclohexil)-metanos isoméricos y también mezclas de los mismos. Especialmente preferidos son los aductos de poliisocianato que contienen grupos isocianurato y/o iminoxadiazindiona y preparados a partir de HDI y también a los aductos de poliisocianato que contienen grupos isocianurato y preparados a partir de IPDI.

Es también posible utilizar los isocianatos precedentes bloqueados con agentes de bloqueo conocidos. Los ejemplos incluyen alcoholes, lactamas, oximas, malonatos, acetoacetatos de alquilo, triazoles, fenoles, imidazoles, pirazoles y también aminas, tales como oxima de butanona, diisopropilamina, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, malonato de dietilo, acetoacetato de etilo, oxima de acetona, 3,5-dimetilpirazol, ϵ -caprolactama, N-ter-butil-bencilamina, éster carboxietílico de ciclopentanona y mezclas de los mismos.

Los poliisocianatos b) pueden contener opcionalmente uno o más grupos funcionales que reaccionan, con polimerización, con los compuestos etilénicamente insaturados después de la exposición de la radiación actínica. Estos

grupos pueden ser preparados mediante la reacción de los compuestos insaturados y reactivos al isocianato especificados bajo B), incluyendo los intervalos preferidos, con poliisocianatos saturados por métodos conocidos. Los acrilatos de uretano que contienen NCO de este tipo son comercialmente disponibles de Bayer AG, Leverkusen, DE como Roskydal® UA VP LS 2337, Roskydal® UA VP LS 2396 o Roskydal® UA XP 2510.

Los compuestos adecuados para el uso como componente c) son polímeros (tal como poliacrilatos, poliuretanos, polisiloxanos, poliésteres, policarbonatos y poliéteres) que contienen grupos que reaccionan, con polimerización, con los compuestos etilénicamente insaturados a través de la exposición a la radiación actínica. Tales grupos incluyen los derivados de ácido carboxílico α,β -insaturado tales como acrilatos, metacrilatos, maleatos, fumaratos, maleimidias y acrilamidas; éteres de vinilo; éteres de propenilo; éteres de alilo; y compuestos que contienen unidades dicitlopentadienilo. Son preferidos los acrilatos y metacrilatos. Los ejemplos incluyen los diluyentes reactivos conocidos en la tecnología de curación por radiación y descritos como adecuados para el uso bajo E) (ver Römpp Lexikon Chemie, página 491, 10ª ed., 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) o los aglutinantes conocidos a partir de la tecnología de curación por radiación, tales como acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéster, acrilatos de uretano,

acrilatos epóxicos, acrilatos de melamina, acrilatos de silicona, acrilatos de policarbonato y poliacrilatos acrilatados, los cuales contienen opcionalmente grupos reactivos al isocianato, preferentemente grupos hidroxilos.

5 Los compuestos adecuados d) incluyen los compuestos monoméricos o poliméricos con grupo funcional hidroxilo descritos bajo C), y también agua, que se pone en contacto con los constituyentes remanentes únicamente después del recubrimiento, opcionalmente en la forma de humedad
10 atmosférica. Adicionalmente, es posible utilizar compuestos con grupos funcional NH tales como los poliéteres terminados en amina, poliaminas y aspartatos.

Los iniciadores adecuados para la polimerización de radicales libres, que se pueden utilizar como el componente
15 e), son aquellos que pueden ser activados térmicamente y/o mediante radiación. Los fotoiniciadores, los cuales son activados mediante luz UV o visible, son preferidos en este contexto. Los fotoiniciadores son compuestos conocidos. Se realiza una distinción entre los iniciadores unimoleculares
20 (tipo I) y bimoleculares (tipo II). Los sistemas adecuados (tipo I) incluyen compuestos de cetona aromática, por ejemplo benzofenonas en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antronas y benzofenonas halogenadas o mezclas de
25 los mismos. Los iniciadores adecuados (tipo II) incluyen

benzoina y sus derivados, bencil cetales, óxidos de acilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres fenilgloxílicos, canforquinona, α -aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas
5 y α -hidroxialquilfenonas.

Los iniciadores son utilizados en cantidades de 0.1% a 10% en peso, preferentemente de 0.1% a 5% en peso, con base en el peso del aglutinante formador de película. Los iniciadores pueden ser utilizados individualmente o, para
10 obtener efectos sinérgicos ventajosos, en combinación uno con el otro.

Cuando son utilizados haces de electrones en vez de la radiación UV, no existe necesidad para un fotoiniciador. Los haces de electrones son generados por medio de emisión
15 térmica y acelerados por medio de una diferencia de potencial. Los electrones de alta energía pasan luego a través de una lámina de titanio y son guiados sobre los aglutinantes que van a ser curados. Los principios generales de curación por haz de electrones son descritos con detalle en "Chemistry &
20 Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints", Vol. 1, P.K.T. Oldring (Ed.), SITA Technology, Londres, Inglaterra, páginas 101-157, 1991.

La curación térmica de los dobles enlaces activados puede tener lugar con la adición de descomposición térmica de
25 los iniciadores de radicales libres. Los iniciadores adecuados

incluyen compuestos tipo peroxi tales como dicarbonatos de dialcoxi, por ejemplo, peroxidicarbonato de bis(4-ter-butilciclohexilo); peróxidos de dialquilo tales como peróxido de dilaurilo; perésteres de ácidos aromáticos o alifáticos tales como perbenzoato de ter-butilo o peroxi-2-etilhexanoato de ter-amilo; peróxidos inorgánicos tales como peroxodisulfato de amonio o peroxodisulfato de potasio; peróxidos orgánicos tales como 2,2-bis(ter-butilperoxi)butano, peróxido de dicumilo o hidroperóxido de ter-butilo; y compuestos azo tales como 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamidas], 1-[(ciano-1-metiletil)azo]formamidas, 2,2'-azobis(N-butil-2-metilpropionamidas), 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metilpropionamidas), 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamidas}, 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamidas}, o 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamidas. También adecuados son los 1,2-difeniletanos altamente sustituidos (benzpinacols) tales como 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano, 1,1,2,2-tetrafeniletan-1,2-diol o los derivados sililados de los mismos.

Es también posible utilizar una combinación de iniciadores activables por luz UV y térmicamente.

Los aditivos f) incluyen solventes del tipo especificado anteriormente bajo E). Adicionalmente, es posible para f), con el fin de incrementar la estabilidad a las

condiciones ambientales de la película de recubrimiento curada, que contenga absorbedores de UV y/o estabilizadores tipo HALS. Es preferido una combinación de estos estabilizadores. Los absorbedores de UV deben tener un
5 intervalo de absorción no mayor de 390 nm, tales como los tipos de trifeniltriazina (por ejemplo Tinuvin® 400 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE)), benzotriazoles tal como Tinuvin® 622 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE), o dianilidas oxálicas (por ejemplo,
10 Sanduvor® 3206 (Clariant, Muttnez, CH)). Estos son agregados a 0.5% a 3.5% en peso, con base en los sólidos de la resina. Los estabilizadores de HALS adecuados son también comercialmente disponibles e incluyen (Tinuvin® 292 o Tinuvin® 123 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE) o Sanduvor® 3258
15 (Clariant, Muttenez, CH). Estos son preferentemente agregados en cantidades de 0.5% a 2.5% en peso con base en los sólidos de resina.

Es también posible que el componente f) contenga pigmentos, colorantes, rellenaadores, aditivos de nivelación y
20 aditivos de desvolatilización.

Adicionalmente, es posible, si es necesario, que los catalizadores conocidos de la química del poliuretano para generar la reacción de NCO/OH, estén presentes en f). Estos incluyen sales de estaño o sales de zinc o compuestos de
25 organoestaño, jabones de estaño y/o jabones de zinc, tales

como octoato de estaño, dilaurato de butilestaño, óxido de butilestaño, aminas terciarias tales como diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), compuestos de bismuto, compuestos de zirconio, o compuestos de molibdeno.

5 La aplicación de las composiciones de recubrimiento de la invención al material que va a ser recubierto, tiene lugar utilizando los métodos conocidos en la tecnología de los recubrimientos, tales como rociado, recubrimiento con cuchilla, con rodillo, vaciado, inmersión recubrimiento
10 giratorio, recubrimiento con brocha o recubrimiento por chorro, o por medio de técnicas de impresión tales como estarcido, grabado, impresión flexográfica o por offset (transferencia) y también por métodos de transferencia.

Los sustratos adecuados incluyen madera, metal,
15 incluyendo en particular metal como se utiliza en las aplicaciones del esmaltado de cables, recubrimiento de alambres helicoidales, recubrimiento de latas o recubrimiento de recipientes, y también plástico, incluyendo plástico en la forma de películas, especialmente ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP,
20 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 de acuerdo a DIN 7728T1), papel, cuero, textiles, fieltro, vidrio, madera, materiales de madera, corcho, sustratos inorgánicamente
25 enlazados tales como tableros de madera y losas de cemento de

fibra, montajes electrónicos o sustratos minerales. Es también posible recubrir sustratos que contengan una variedad de los materiales precedentes, o recubrir sustratos ya recubiertos tales como vehículos, naves aéreas o botes, y también partes
5 de los mismos, especialmente cuerpos o partes de vehículos para montaje en exteriores. Es también posible aplicar las composiciones de recubrimiento a un sustrato temporalmente, luego curarlos parcial o completamente y opcionalmente desprenderlos nuevamente, con el fin de producir películas.

10 Para la curación es posible remover los solventes presentes completa o parcialmente mediante vaporización instantánea. Subsecuentemente o simultáneamente es posible que la operación u operaciones de curación térmica y fitoquímica opcionales sean llevadas a cabo en sucesión o simultáneamente.
15 Si es necesario, la curación térmica puede tener lugar a temperatura ambiente o a temperatura elevada, preferentemente de 40 a 160°C, preferentemente de 60 a 130°C y lo más preferentemente de 80 a 110°C.

20 Cuando son utilizados fotoiniciadores en e) la curación por radiación tiene lugar preferentemente mediante exposición a la radiación de alta energía, en otras palabras radiación UV o luz diurna, tal como luz que tiene una longitud de 200 a 700 nm. Las fuentes de radiación de luz o luz UV incluyen lámparas de vapor de mercurio de alta presión o de
25 presión media. Es posible que el vapor de mercurio haya sido

modificado mediante impurificación con otros elementos tales como galio o hierro. Pueden ser también utilizados láseres, lámparas pulsadas (conocidas bajo la designación de lámparas de luz centelleante de UV), lámparas de halógeno o emisores excímeros. Como una parte inherente de su diseño o a través del uso de filtros especiales y/o reflectores especiales, los emisores pueden ser equipados de modo que se previene que parte del espectro de UV sea emitido. A manera de ejemplo, por razones de higiene ocupacional, por ejemplo, la radiación asignada a UV-C o a UV-C y UV-B puede ser filtrada. Los emisores pueden ser instalados de manera estacionaria, de modo que el material para la irradiación es transportado más allá de la fuente de radiación por medio de un dispositivo mecánico, o los emisores pueden ser móviles y el material para la irradiación puede permanecer estacionario durante la curación. La dosis de radiación que es normalmente suficiente para la reticulación en el caso de la curación por UV es de 80 a 5000 mJ/cm².

La irradiación puede ser también llevada a cabo en ausencia de oxígeno tal como bajo una atmósfera de gas inerte o una atmósfera reducida en oxígeno. Los gases inertes adecuados son preferentemente nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles o gases de la combustión. La irradiación puede tener lugar adicionalmente por cobertura del recubrimiento con medios transparentes a la radiación. Los ejemplos incluyen

películas poliméricas, vidrio o líquidos tales como agua.

Dependiendo de la dosis de radiación y de las condiciones de curación, es posible variar el tipo y la concentración de cualquier iniciador utilizado de una manera
5 conocida.

Se da preferencia particular para llevar a cabo la curación utilizando lámparas de mercurio de alta presión en instalaciones estacionarias. Los fotoiniciadores son luego empleados a concentraciones de 0.1% a 10% en peso, más
10 preferentemente de 0.2% a 3.0% en peso, con base en el contenido de sólidos de la composición de recubrimiento. Para la curación de estos recubrimientos se prefiere utilizar una dosis de 200 a 3000 mJ/cm², medida en el intervalo de longitud de onda de 200 a 600 nm.

15 Cuando son utilizados iniciadores térmicamente activables en d), la curación es llevada a cabo mediante el incremento de la temperatura. La energía térmica puede ser introducida dentro del recubrimiento por medio de radiación, conducción térmica y/o convección utilizando hornos, lámparas
20 de infrarrojo cercanas, y/o lámparas de infrarrojo que son conocidas en la tecnología de los recubrimientos.

Los exteriores de película aplicados (antes de la curación) están típicamente entre 0.5 y 5000 μm , preferentemente entre 5 y 1000 μm y más preferentemente entre
25 15 y 200 μm . Donde son utilizados solventes, éstos son

eliminados después de la aplicación y antes de la curación por métodos conocidos.

EJEMPLOS

Todos los porcentajes están en peso a no ser que se
5 indique de otro modo.

La determinación de los contenidos de NCO en porcentaje fue determinada mediante retrotitulación con 0.1 mol/l de ácido clorhídrico después de la reacción con butilamina de acuerdo con DIN EN ISO 11909.

10 Las mediciones de viscosidad fueron llevadas a cabo con un viscosímetro de placa cónica (SM-KP), Viskolab LC3/ISO de Paar Physica, Ostfilden, Alemania, de acuerdo con ISO/DIS 3219-1990.

La espectroscopia de infrarrojo fue sobre películas
15 líquidas entre las placas de cloruro de sodio en un instrumento modelo 157 de Perkin Elmer, Überlingen, Alemania.

La cantidad de monómeros residuales y la cantidad de componentes de síntesis volátiles fue analizada por medio de GC (método que utiliza tetradecano como estándar interno,
20 temperatura del horno de 110°C, temperatura del inyector de 150°C, gas portador helio, instrumento: 6890 N, Agilent, Waldbronn, Alemania, columna: Restek TR 50, 30 m, 0.32 mm de diámetro interno, espesor de película 0.25 µm).

El contenido de sólidos fue determinado de acuerdo
25 con DIN 53216/1 anteproyecto 4/89, ISO 3251.

Una temperatura ambiente de 23°C, la cual prevaleció al tiempo cuando fueron conducidos los experimentos, es denominada como RT.

Desmodur® N-3400-poliisocianato de HDI que contiene
5 predominantemente grupos uretdiona, viscosidad 185 mPas/23°C, contenido de NCO 21.4%, producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania.

Desmorapid® Z-dilaurato de dibutilestanño (DBTL),
producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen,
10 Alemania.

Darocur® 1173-fotoiniciador, producto comercial de Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania.

El ejemplo 1 describe la preparación de un acrilato de uretano que contiene grupos uretdiona mediante
15 uretanización, y este acrilato es utilizado en los Ejemplos 2-4.

Ejemplo 1 Grupos uretdiona que contienen acrilato de uretano

Un matraz de tres bocas con condensador a reflujo, agitador, embudo de adición y paso de aire (0.5 l/h) fue
20 inicialmente cargado a temperatura ambiente con 194.90 de Desmodur® N3400, 0.31 g de 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol y 0.005 g de Desmorapid® Z y esta carga inicial fue calentada a 60°C. Se agregaron lentamente gota a gota 116.00 g de acrilato de 2-hidroxietilo, durante los cuales se alcanzó una
25 temperatura máxima de 70°C. Después de esto, la mezcla de

reacción fue mantenida a 70°C hasta que el contenido de NCO fue menor de 0.1%. Durante el enfriamiento, el producto se solidificó hasta un sólido ceroso.

Ejemplo 2 Aglutinante que contiene alofanato, de la invención

5 En un aparato similar a aquel utilizado en el
Ejemplo 1, se fundieron 175.35 g del acrilato de uretano del
Ejemplo 1, a 80°C y se agregaron 50 g de acetato de butilo,
24.1 g de un poliéster con un promedio de etoxilación
cuádruple, preparado comenzando a partir de trimetilolpropano
10 (número de hidroxilo 550, viscosidad dinámica 505 mPa.s a
23°C) y 0.64 g de acetilacetato de zinc(II). La mezcla de
reacción se agitó a 80°C hasta que después de 14 horas
únicamente se detectó una señal muy débil para los grupos
uretdiona en el espectro de IR a $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$. El producto
15 claro resultante tuvo una viscosidad de 3100 mPa.s/23°C, un
contenido de sólidos de 81.1% y un contenido de NCO de 0%.

Ejemplo 3 Aglutinante que contiene alofanato, de la invención

El ejemplo 2 fue repetido con la diferencia de que
se utilizaron 167.13 g del acrilato de uretano y 32.04 g del
20 poliéster. La mezcla de reacción se agitó a 80°C hasta que
después de 2 horas únicamente se detectó una señal muy débil
para los grupos uretdiona en el espectro de IR a $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$.
Después de esto, 0.20 g de dicloruro isoftálico se agitaron y
la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. El
25 producto claro resultante tuvo una viscosidad de 1870

mPa.s/23°C, un contenido de sólidos de 80.2%, un número de hidroxilo de 32 (teórico: 35) y un contenido de NCO de 0%.

Ejemplo 4 Aglutinante que contiene alofanato, de la invención

El ejemplo 2 fue repetido con la diferencia de que únicamente se utilizaron 66.8 g del acrilato de uretano, 12.8 g de poliéter, 20.0 g de acetato de butilo y 0.34 g de etilhexanoato de zinc(II). La mezcla de reacción se agitó a 80°C hasta que después de 8.5 horas únicamente se detectó una señal muy débil para los grupos uretdiona en el espectro de IR a $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$. Después de esto, 0.08 g de dicloruro isoftálico se agitaron y la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. El producto claro resultante tuvo una viscosidad de 1730 mPa.s/23°C, un contenido de sólidos de 80.8%, un número de hidroxilo de 37 (teórico: 35) y un contenido de NCO de 0%.

Comparación de los Ejemplos 5 y 6 - Intentos para preparar un aglutinante que contiene alofanato

Los catalizadores descritos en US-A 2003/0153713 para la reticulación de las composiciones de recubrimiento en polvo que contienen agentes de curación que contienen grupo uretdiona y compuestos hidroxílicos poliméricos sin enlaces dobles activados, fueron examinados para la adecuación.

Ejemplo de comparación 5 - Se repitió el ejemplo 3 con la diferencia de que el catalizador del ejemplo 1 fue reemplazado por una cantidad equimolar de hidróxido de tetrabutilamonio.

Ejemplo de comparación 6 - Se repitió el ejemplo 3 con la diferencia de que el catalizador del ejemplo 1 fue reemplazado por una cantidad equimolar de fluoruro de tetrabutilamonio.

Ejemplo (Comparación)	2	5	6
Tiempo de reacción después de la adición del catalizador	3.0 h	2.5 h	2.0 h
Evaluación visual	Claro	Muy turbio	Muy turbio
Contenido de sólidos (%)	81.1	81.7	82.2
Viscosidad (mPa.s) a 23°C	5,000	12,000	16,000

La comparación muestra que los productos de acuerdo al ejemplo de comparación 5 y 6 tienen viscosidades más altas y debido a la turbidez significativa que ocurre, son virtualmente inadecuados como composiciones de recubrimiento.

Ejemplo 7 Formulación de pintura y pintura

Una porción del producto del Ejemplo 3 se mezcló perfectamente con 3.0% del fotoiniciador Darocur® 1173. Utilizando una rasqueta de hueso con un espacio vacío de 90 μm , la mezcla se jaló como una película delgada sobre una placa de vidrio. La irradiación con UV (lámpara de mercurio de presión media, IST Metz GmbH, Nürtingen, Alemania, 750 mJ/cm^2 dio un recubrimiento transparente, duro y resistente al solvente que tiene una dureza Pendel de 97 s, que no mostró cambio visible después de 100 frotaciones dobles con una almohadilla de algodón remojada con acetato de butilo.

Aunque la invención ha sido descrita con detalle en

lo anterior para fines de ilustración, se debe entender que tales detalles son únicamente para ese fin, y que pueden ser realizadas variaciones en ésta por aquellos expertos en la técnica, sin apartarse del espíritu y alcance de la invención, excepto como puede estar limitado por las reivindicaciones.

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.

10

15

REIVINDICACIONES

Habiéndose descrito la invención como antecede, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes reivindicaciones:

- 5 1. Un proceso para preparar un aglutinante que contienen 1) grupos alofanatos, 2) grupos que reaccionan con los compuestos etilénicamente insaturados con polimerización después de la exposición a la radiación actínica (grupos de curación por radiación) y 3) opcionalmente grupos reactivos al
- 10 NCO, caracterizado porque comprende hacer reaccionar a temperaturas $\leq 130^{\circ}\text{C}$.
- A) uno o más compuestos con grupo funcional NCO que contienen grupos uretdiona con
- B) uno o más compuestos que contienen grupos reactivos al
- 15 isocianato y grupos que reaccionan con los compuestos etilénicamente insaturados con polimerización después de la exposición a la radiación actínica (grupos de curación por radiación), y luego con
- C) con uno o más compuestos que contienen hidroxilo,
- 20 saturados, diferentes de B), al menos uno de estos compuestos tiene una funcionalidad $\text{OH} \geq 2$, en presencia de
- D) un catalizador que contiene uno o más sales de amonio o sales de fosfonio de ácidos carboxílicos alifáticos o cicloalifáticos,
- 25 la reacción con los compuestos C) tiene lugar al menos

proporcionalmente con la formación de grupos alofanato.

2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos que contienen grupos uretdiona son preparados a partir del diisocianato de
5 hexametileno.

3. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el componente B) comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de acrilato de 2-
hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-
10 hidroxibutilo, mono(met)acrilato de óxido de polietileno, mono(met)acrilato de óxido de polipropileno y el producto de reacción del ácido acrílico con el metacrilato de glicidilo.

4. El proceso de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque el componente B) comprende un miembro
15 seleccionado del grupo que consiste de acrilato de 2-
hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-
hidroxibutilo, mono(met)acrilato de óxido de polietileno, mono(met)acrilato de óxido de polipropileno y el producto de reacción del ácido acrílico con metacrilato de glicidilo.

20 5. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el componente C) comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de dioles monoméricos, trioles monoméricos, poliéteres y poliacetonas derivadas de éstos que tienen un peso molecular promedio en número por
25 debajo de 1000 g/mol.

6. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el componente D) consiste esencialmente de compuestos de zinc.

7. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el componente D) comprende acetilacetonato de zinc y/o etilhexanoato de zinc.

8. El proceso de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque el componente D) comprende acetilacetonato de zinc y/o etilhexanoato de zinc.

9. El proceso de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque el componente D) comprende acetilacetonato de zinc y/o etilhexanoato de zinc.

10. El proceso de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque el componente D) comprende acetilacetonato de zinc y/o etilhexanoato de zinc.

11. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción es llevada a cabo a una temperatura de 20 a 100°C.

12. Un aglutinante que contiene 1) grupos alofanato, 2) grupos que reaccionan con los compuestos etilénicamente insaturados con polimerización después de la exposición a radiación actínica (grupos de curación por radiación) y 3) opcionalmente grupos reactivos al NCO, caracterizado porque se prepara mediante un proceso que comprende la reacción a temperaturas $\leq 130^{\circ}\text{C}$

- A) uno o más compuestos con grupo funcional NCO que contienen grupos uretdiona con
- B) uno o más compuestos que contienen grupos reactivos al isocianato y grupos que reaccionan con los compuestos etilénicamente insaturados con polimerización después de la exposición a la radiación actínica (grupos de curación por radiación), y luego con
- 5
- C) con uno o más compuestos que contienen hidroxilo, saturados, diferentes de B), al menos uno de estos
- 10 compuestos tiene una funcionalidad $OH \geq 2$, en presencia de
- D) un catalizador que contiene uno o más compuestos de zinc, la reacción con los compuestos C) tiene lugar al menos proporcionalmente con la formación de grupos alofanato.

13. El aglutinante de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado porque los compuestos que contienen grupos uretdiona son preparados a partir de diisocianato de hexametileno.

15

14. El aglutinante de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado porque el componente B) comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxiopropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, mono(met)acrilato de óxido de polietileno, mono(met)acrilato de óxido de polipropileno y el producto de reacción del ácido acrílico con el metacrilato de glicidilo.

20

25

15. El aglutinante de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque el componente B) comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, 5 acrilato de 4-hidroxibutilo, mono(met)acrilato de óxido de polietileno, mono(met)acrilato de óxido de polipropileno y el producto de reacción del ácido acrílico con metacrilato de glicidilo.

16. El proceso de conformidad con la reivindicación 10 12, caracterizado porque el componente C) comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de dioles monoméricos, trioles monoméricos, poliéteres y poliacetonas derivadas de éstos que tienen un peso molecular promedio en número por debajo de 1000 g/mol.

15 17. El aglutinante de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque el componente C) comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de dioles monoméricos, trioles monoméricos, poliéteres y poliacetonas derivados de éstos, que tienen un peso molecular 20 promedio en número por debajo de 1000 g/mol.

18. El aglutinante de conformidad con la reivindicación 15, caracterizado porque el componente C) comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de dioles monoméricos, trioles monoméricos, poliéteres y 25 poliacetonas derivados de éstos, que tienen un peso molecular

promedio en número por debajo de 1000 g/mol.

19. Una composición de recubrimiento, caracterizada porque comprende:

- 5 a) uno o más de los aglutinantes de conformidad con la reivindicación 8,
- b) opcionalmente uno o más poliisocianatos que contienen grupos isocianatos libres o en bloque y contienen opcionalmente grupos que reaccionan con los compuestos etilénicamente insaturados con polimerización después de 10 la exposición a la radiación actínica,
- c) opcionalmente los compuestos diferentes de a) que contienen grupos que reaccionan con los compuestos etilénicamente insaturados con polimerización después de la exposición a la radiación actínica, y que contienen 15 opcionalmente grupos reactivos con NCO,
- d) opcionalmente uno o más compuestos reactivos con el isocianato que están libres de grupos que reaccionan con los compuestos etilénicamente insaturados, con polimerización después de exposición a la radiación 20 actínica, y
- e) uno o más iniciadores.

20. Un sustrato, caracterizado porque es recubierto con un recubrimiento obtenido a partir del aglutinante de curación por radiación que contiene grupos alofanato de 25 conformidad con la reivindicación 12.

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención se refiere a un proceso para preparar aglutinantes que contienen 1) grupos alofanato, 2) grupos que reaccionan con los compuestos etilénicamente insaturados con polimerización después de la exposición a radiación actínica (grupos de curación por radiación) y 3) opcionalmente grupos reactivos al NCO, mediante reacción a temperaturas $\leq 130^{\circ}\text{C}$

- A) uno o más compuestos funcionales de NCO que contienen grupos uretdiona con
- B) uno o más compuestos que contienen grupos reactivos con el isocianato y grupos que reaccionan con compuestos etilénicamente insaturados con polimerización después de la exposición a la radiación actínica (grupos de curación por radiación), y luego
- C) con uno o más compuestos que contienen hidroxilo, saturados diferentes de B), al menos uno de estos compuestos tienen una funcionalidad $\text{OH} \geq 2$, en presencia de
- D) un catalizador que tiene uno o más compuestos de zinc, la reacción con los compuestos C) tiene lugar al menos proporcionalmente con la formación de grupos alofanato.

La presente invención también se refiere a los aglutinantes obtenidos mediante el proceso de la invención.