

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 663**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/80** (2006.01)  
**C08G 18/81** (2006.01)  
**C09D 175/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03782321 .8**  
96 Fecha de presentación: **06.12.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1578835**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.09.2005**

54 Título: **Nuevos sistemas de doble curado**

30 Prioridad:  
**20.12.2002 DE 10260269**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.11.2012**

73 Titular/es:  
**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)**  
**51368 LEVERKUSEN, DE**

72 Inventor/es:  
**WEIKARD, JAN;**  
**GÜRTLER, CHRISTOPH;**  
**FISCHER, WOLFGANG;**  
**RAPPEN, DIETHELM y**  
**SCHELHAAS, MICHAEL**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 390 663 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Nuevos sistemas de doble curado

La presente invención se refiere a nuevos sistemas de doble curado y a reticulantes de poliisocianato, a un procedimiento para su fabricación y a su uso.

5 Los agentes de recubrimiento que se endurecen mediante dos procesos independientes se designan en general como sistemas de doble curado. Habitualmente, los componentes aglutinantes contenidos poseen a este respecto distintos grupos funcionales que generalmente se reticular independientemente entre sí en las condiciones adecuadas. Los sistemas de curado dial pertenecientes al estado de la técnica habituales poseen grupos endurecibles por radiación así como por calor, obteniéndose propiedades especialmente ventajosas con el uso de grupos isocianato e hidroxilo como funciones reticulantes por calor.

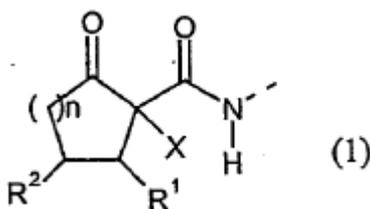
10 El documento EP-A 0.928.800 describe un sistema de curado dial que contiene un reticulante que contiene tanto grupos acrilato endurecibles por radiación como grupos isocianato que pueden endurecerse por calor con los aglutinantes adecuados, por ejemplo que contienen grupos OH. Ya que los grupos NCO y OH reaccionan ya entre sí a temperatura ambiente, el sistema de recubrimiento anteriormente citado puede manejarse solo como un sistema de dos componentes en el que se mezclan entre sí los constituyentes que contienen NCO y reactivos con NCO justo antes de o en el proceso de recubrimiento. La desventaja del tiempo de procesamiento muy corto de estos sistemas puede eliminarse mediante el bloqueo de los grupos NCO libres. La combinación de dichos sistemas endurecibles por radiación y calor que contienen grupos isocianato bloqueados se describe, por ejemplo, en los documentos EP-A-126.359, WO-A 01/42329 o US-A 4.961.960.

20 En la mayoría de poliisocianatos bloqueados pertenecientes al estado de la técnica, se escinden los agentes de bloqueo contenidos en la reacción de reticulación y posteriormente se liberan. Esto afecta negativamente por un lado al contenido de VOC de los sistemas de recubrimiento, y por otro lado deja agente de bloqueo escindido en la película de laca, lo que influye negativamente en las propiedades del recubrimiento. Por tanto, la resistencia a los arañazos y la estabilidad a ácidos de las películas de laca de un componente (1C) son en general claramente peores que en los lacados de poliuretano de dos componentes (2C) (por ejemplo, T. Engbert, E. König, E. Jürgens, "Farbe & Lack", Curt R. Vincentz Verlag, Hannover 10/1995). La escisión del agente de bloqueo y su desprendimiento en forma de gas de la película de laca puede conducir además a la formación de burbujas en la laca. Eventualmente, puede ser necesaria una combustión posterior del agente de bloqueo emitido.

30 Para temperaturas de reticulación especialmente bajas en el intervalo de 90 a 120°C, encuentran uso últimamente isocianatos bloqueados con éster dietílico del ácido malónico (por ejemplo, el documento EP-A 0.947.531). En contraposición a los bloqueos, por ejemplo, con compuestos *N*-heterocíclicos como caprolactama o butanoxima, no se escinde a este respecto el agente de bloqueo completo, sino que se llega en el endurecimiento a una transesterificación del éster dietílico del ácido malónico con escisión de etanol. No obstante, es desventajoso que dichos sistemas sean extremadamente sensibles frente a la acción ácida a causa del enlace éster lábil, de modo que las posibilidades de aplicación de estos productos están limitadas.

Se ha encontrado ahora que, para el bloqueo de grupos isocianato, los compuestos con CH ácido con la estructura básica de una cetona cíclica activada son especialmente bien adecuados para obtener sistemas de doble curado estables al almacenamiento reactivos exentos de escisión.

40 Son objeto de la invención poliisocianatos orgánicos que presentan al menos un grupo funcional insaturado que reacciona con compuestos etilénicamente insaturados con polimerización bajo la acción de radiación actínica y que presentan unidades estructurales de fórmula (1)



en la que

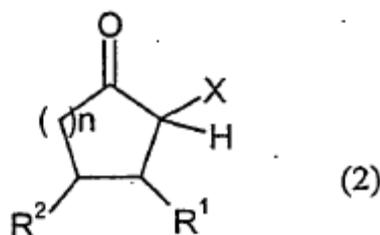
X es un grupo electroattractor,

45 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente entre sí un átomo de hidrógeno, un resto alifático o cicloalifático saturado o insaturado, un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido y contienen cada uno hasta 12 átomos de carbono y eventualmente hasta 3 heteroátomos de los elementos oxígeno, azufre, nitrógeno y eventualmente están sustituidos con átomos de halógeno y

n es un número entero de 0 a 5.

Es otro objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de los poliisocianatos según la invención en el que se hacen reaccionar entre sí

- A1) uno o varios poliisocianatos orgánicos con
- 5 A2) uno o varios compuestos que presentan al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo reactivo con compuestos etilénicamente insaturados con polimerización bajo la acción de radiación actínica,
- A3) eventualmente compuestos reactivos con isocianato adicionales, y
- A4) agentes de bloqueo que contienen al menos una cetona cíclica con CH ácido de fórmula general (2),



10 en la que

X es un grupo electroattractor,

15 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente entre sí un átomo de hidrógeno, un resto alifático o cicloalifático saturado o insaturado, un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido y contienen cada uno hasta 12 átomos de carbono y eventualmente hasta 3 heteroátomos de los elementos oxígeno, azufre, nitrógeno y eventualmente están sustituidos con átomos de halógeno y

n es un número entero de 0 a 5;

- A5) en presencia de uno o varios catalizadores, y
  - A6) eventualmente coadyuvantes y aditivos, así como
  - A7) eventualmente disolventes.
- 20 Se entiende por grupos reactivos con isocianato en el sentido de la invención todas las funcionalidades que reaccionan con funciones NCO espontáneamente o bajo la acción de una temperatura de 0-200°C, eventualmente con aceleramiento con catalizadores de la química del poliuretano conocidos por el especialista. Son ejemplos de ellos: grupos hidroxilo, amino, aspartato, tiol y también aquellos sistemas que contienen β-aminoalcoholes como, por ejemplo, tetraquishidroxietilenediamina o también dialquilaminoetanol o aminoetanol. Se prefieren grupos hidroxilo.

Se entiende por radiación actínica la radiación electromagnética ionizante, particularmente radiación electrónica, radiación UV, así como luz visible ("Roche Lexikon Medizin", 4ª edición; Urban & Fischer Verlag, Múnich 1999).

30 Para la fabricación de los poliisocianatos según la invención, pueden usarse como componente A1) todos los compuestos que presentan grupos isocianato orgánicos, preferiblemente poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos con una funcionalidad de NCO ≤ 2, individualmente o en cualquier mezcla entre sí, siendo irrelevante si estos se fabrican mediante fosgenación o mediante procedimientos exentos de fosgeno.

35 Son igualmente bien adecuados los poliisocianatos con estructura de uretdiona, carbodiimida, isocianurato, iminoxadiazindiona, biuret, uretano, alofanato, oxadiazintriona o acilurea, así como prepolímeros de poliisocianato con una funcionalidad de NCO > 1, como se obtienen mediante prereacción de un exceso molar de uno de los poliisocianatos anteriormente citados con un material orgánico que presenta al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato por molécula, por ejemplo, en forma de grupos OH.

En el sentido de la invención, se utilizan en A1) preferiblemente compuestos del tipo citado anteriormente con un peso molecular de 140 a 400 g/mol con grupos isocianato alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos unidos.

40 Se usan como ejemplos de isocianatos alifáticos y cicloalifáticos del componente A1) 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-

isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano (Desmodur® W, Bayer AG, Leverkusen), 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (trisisocianatononano, TIN),  $\omega,\omega'$ -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H<sub>6</sub>XDI), 1-isocianato-1-metil-3-isocianatometilciclohexano, 1-isocianato-1-metil-4-isocianatometilciclohexano y bis(isocianatometil)norbornano.

- 5 Se utilizan como ejemplos de isocianatos aromáticos del componente A1) 1,5-naftalenodiisocianato, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianatoprop-2-il)benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), particularmente los isómeros 2,4 y 2,6 y mezclas industriales de ambos isómeros, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftaleno y 1,3-bis(isocianatometil)benceno (XDI).

- 10 Se prefiere especialmente utilizar como componente A1) poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo citado exclusivamente con grupos alifáticos y/o cicloalifáticos unidos, particularmente basados en hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI) y/o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano.

Pueden usarse como componente A2) todos los compuestos individuales o en cualquier mezcla que presenten al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos una función insaturada que reaccione con compuestos etilénicamente insaturados con polimerización bajo la acción de radiación actínica.

- 15 Se utilizan preferiblemente como compuestos del componente A2) derivados de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados como acrilatos, metacrilatos, maleatos, fumaratos, maleimidias, acrilamidias, así como viniléter, propeniléter, aliléter y compuestos que contienen unidades de dicitlopentadienilo, que presentan al menos un grupo reactivo frente a isocianato; se prefieren especialmente acrilatos y metacrilatos con al menos un grupo reactivo con isocianato.

- 20 Son ejemplos de compuestos del componente A2) metacrilato de 3-isocianatopropilo, productos de la reacción parcial de poliisocianatos con acrilatos o metacrilatos hidroxifuncionales hasta compuestos con unidades estructurales de uretano y/o alofanato, como se describen por ejemplo en los documentos DE-OS 2.909.715 (particularmente los ejemplos de aductos P, Q, R y S), EP-A 126.359 (particularmente los ejemplos 1 a 3), US-A 6.465.539 (página 2, línea 20 a página 4, línea 55, así como particularmente los compuestos ejemplares F y G) y DE-A-19.860.041 (particularmente los ejemplos 1 a 10, 12 así como V1 a V4).

- 25 Se tienen en consideración como acrilatos o metacrilatos hidroxifuncionales, por ejemplo, compuestos como (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, mono(met)acrilato de poli(óxido de etileno), mono(met)acrilato de poli(óxido de propileno), mono(met)acrilato de poli(óxido de alquileno), mono(met)acrilato de poli- $\epsilon$ -caprolactona como, por ejemplo, Tone® M100 (Union Carbide, EE.UU.), (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, los mono-, di- o tetraacrilatos hidroxifuncionales de alcoholes polihidroxílicos como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, dipentaeritrita, trimetilolpropano etoxilado o alcoxilado, glicerina, pentaeritrita, dipentaeritrita o sus mezclas industriales. Son también adecuados alcoholes que pueden obtenerse mediante reacción de ácidos que contienen dobles enlaces con compuestos epóxidicos monoméricos que eventualmente contienen dobles enlaces como, por ejemplo, los productos de reacción de ácido (met)acrílico con (met)acrilato de glicidilo o los ésteres de glicidilo del ácido versático (Cardura® E10, Resolution Nederland BV, Shell BV, Holanda).

Como componente A3), pueden utilizarse por ejemplo compuestos de acción hidrofílica con al menos un grupo reactivo con isocianato individuales o como mezclas. Los compuestos de acción hidrofílica se utilizan particularmente entonces cuando el poliisocianato según la invención debe disolverse o dispersarse en agua o mezclas que contienen agua.

- 40 Se entiende por compuestos de acción hidrofílica todos los compuestos hidrofílicos iónicos, potencialmente iónicos y no iónicos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato. Estos compuestos presentan como grupos reactivos con isocianato preferiblemente funciones hidroxilo y/o amino.

- 45 Se utilizan como compuestos hidrofílicos iónicos o potencialmente iónicos del componente A3) preferiblemente compuestos que presentan al menos un grupo reactivo con isocianato, así como al menos una funcionalidad como, por ejemplo, -COOY, -SO<sub>3</sub>Y, -PO(OY)<sub>2</sub> (Y = H, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, catión metálico), -NR<sub>2</sub>, -NR<sub>3</sub><sup>+</sup>, -PR<sub>3</sub><sup>+</sup> (R = H, alquilo, arilo). Se entienden como hidrofílicos potencialmente iónicos aquellos compuestos en los que la interacción con medios acuosos permite eventualmente un equilibrio de disociación dependiente del pH, y de este modo están cargados negativa, positivamente o de forma neutra.

- 50 Son compuestos hidrofílicos iónicos o potencialmente iónicos adecuados, por ejemplo, ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos, así como ácidos mono- y dihidroxifosfónicos o ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales, como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipivalico, *N*-(2-aminoetil)- $\beta$ -alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico, ácido etilendiaminopropilsulfónico o etilendiaminobutilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamino- $\beta$ -etilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0.916.647, ejemplo 1) y sus sales alcalinas y/o de amonio; el aducto de bisulfito de sodio y 2-butenol-1,4-diol, polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO<sub>3</sub>, por ejemplo, descrito en el documento DE-A 2.446.440 (páginas 5-9, fórmulas I-III), así como constituyentes transformables en grupos catiónicos como *N*-metildietanolamina como

componentes constitutivos hidrófilos. Son compuestos hidrofílicos iónicos o potencialmente iónicos preferidos aquellos que disponen de grupos carboxilo o carboxilato y/o sulfonato y/o grupos amonio. Son compuestos iónicos especialmente preferidos aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, como las sales de *N*-(2-aminoetil)- $\beta$ -alanina, de ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico o el producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0.916.647, ejemplo 1), así como de ácido dimetilolpropiónico.

5

Pueden utilizarse como compuestos no iónicos hidrófilos compuestos con estructura de poliéter, preferiblemente poliéteres basados en óxido de alquileo que contengan al menos un grupo hidroxilo o amino como grupo reactivo con isocianato.

10

Estos compuestos con estructura de poliéter pueden ser, por ejemplo, poli(óxido de alquileo)polieteralcoholes monovalentes que presentan una media estadística de 5 a 70, preferiblemente 7 a 55, unidades de óxido de etileno por molécula, con al menos un 30% en moles de óxido de etileno, como son accesibles de modo en sí conocido mediante la alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo, en "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim pág. 31-38).

15

Son moléculas iniciadoras adecuadas, por ejemplo, monoalcoholes saturados como metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol, *sec*-butanol, pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, *n*-decanol, *n*-dodecanol, *n*-tetradecanol, *n*-hexadecanol, *n*-octadecanol, ciclohexanol, metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico, dietilenglicolmonoalquiléteres como, por ejemplo, dietilenglicolmonobutiléter, alcoholes insaturados como alcohol alílico, 1,1-dimetilalilalcohol o alcohol oleico, alcoholes aromáticos como fenol, cresoles isoméricos o metoxifenoles, alcoholes aralifáticos como alcohol bencílico, alcohol anisílico 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 1*H*-pirazol. Son moléculas iniciadoras preferidas los monoalcoholes saturados. Se prefiere usar especialmente dietilenglicolmonobutiléter como molécula iniciadora.

25

Son óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación particularmente óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden utilizarse separadamente entre sí en cualquier orden o mezclados en la reacción de alcoxilación, de modo que se obtengan poliéteres de bloque o mixtos.

30

Preferiblemente, se trata en los compuestos con estructuras de poliéter de poli(óxido de etileno)poliéteres puros o poli(óxido de alquileo)poliéteres mixtos cuyas unidades de óxido de alquileo están compuestas por al menos un 30% en moles, preferiblemente al menos un 40% en moles, de unidades de óxido de etileno.

Son muy especialmente preferidas los poli(óxido de alquileo)poliéteres mixtos monofuncionales que presentan al menos un 40% en moles de óxido de etileno y como máximo un 60% en moles de óxido de propileno.

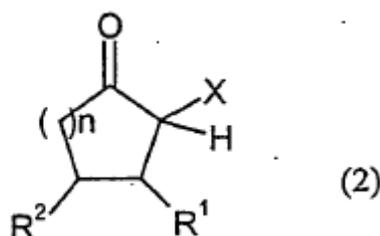
35

Además, pueden utilizarse como compuestos del componente A3) mono-, di- o trioles de bajo peso molecular como monoalcoholes, dioles o trioles alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos de cadena corta, es decir, que contienen de 2 a 20 átomos de carbono. Son ejemplos de monoalcoholes metanol, etanol, propanoles, butanoles, pentanoles isoméricos, y además diacetonalcohol, alcoholes grasos o alcoholes fluorados como son obtenibles, por ejemplo, con los nombres Zonyl® de la compañía DuPont. Son ejemplos de dioles etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, dietiloctanodiol isómeros de posición, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano), éster (2,2-dimetil-3-hidroxiopropílico) del ácido 2,2-dimetil-3-hidroxiopropiónico. Son ejemplos de trioles adecuados trimetiloletano, trimetilolpropano o glicerina. Se prefieren los alcoholes 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol y trimetilolpropano.

45

Si acaso, se usan los mono-, di- o trioles citados preferiblemente solo en cantidades <0,3, particularmente <0,1 equivalentes por equivalente de isocianato. Con especial preferencia, se prescinde del uso de estos mono-, di- o trioles.

Se utilizan como agentes bloqueantes en el componente A4) cetonas cíclicas con CH ácido de fórmula general (2),



en la que

X es un grupo electroattractor,

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente entre sí un átomo de hidrógeno, un resto alifático o cicloalifático saturado o insaturado, un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido y contienen cada uno hasta 12 átomos de carbono y eventualmente hasta 3 heteroátomos de los elementos oxígeno, azufre, nitrógeno y eventualmente están sustituidos con átomos de halógeno y

n es un número entero de 0 a 5.

En el grupo electroattractor X, puede tratarse de todos los sustituyentes que conducen a la acidez de CH del hidrógeno de CH mediante efectos, por ejemplo, mesómericos y/o inductivos. Estos pueden ser, por ejemplo, grupos éster, grupos sulfóxido, grupos sulfona, grupos nitro, grupos fosfonato, grupos nitrilo, grupos isonitrilo o grupos carbonilo. Se prefieren grupos nitrilo y éster, con especial preferencia los grupos éster metílico de ácido carboxílico y éster etílico de ácido carboxílico.

Preferiblemente, el sistema cíclico activado de fórmula (2) presenta un tamaño de anillo de 5 (n = 1) y 6 (n = 2).

Son compuestos preferidos de fórmula general (2) éster 2-carboximetílico y éster 2-carboxietílico de ciclopentanona, nitrilo del ácido ciclopentanona-2-carboxílico, éster 2-carboximetílico y éster 2-carboxietílico de ciclohexanona o ciclopentanona-2-carbonilmetano. Se prefieren especialmente éster 2-carboximetílico y éster 2-carboxietílico de ciclopentanona así como éster 2-carboximetílico y 2-carboxietílico de ciclohexanona.

Por supuesto, pueden utilizarse en el componente A4) las cetonas cíclicas con CH ácido citadas tanto en mezclas entre sí como en cualquier mezcla con otros agente bloqueantes. Son otros agentes bloqueantes adecuados, por ejemplo, alcoholes, lactamas, oximas, ésteres malónicos, alquilacetoacetatos, 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, acetato de etilo, acetonoxima, 3,5-dimetilpirazol, ε-caprolactama, N-metil-, N-etil-, N-(iso)propil-, N-n-butyl-, N-isobutil-, N-terc-butylbencilamina o 1,1-dimetilbencilamina, N-alquil-N-1,1-dimetilmetilfenilamina, aductos de bencilamina con compuestos con dobles enlaces activados como ésteres de ácido malónico, N,N-dimetilaminopropilbencilamina y otras bencilaminas eventualmente sustituidas que contienen grupos amino terciarios y/o dibencilamina o cualquier mezcla de estos agentes de bloqueo. Si se usan conjuntamente, la proporción de estos agentes de bloqueo adicionales distintos de cetonas cíclicas con CH ácido del componente A4) asciende hasta 80% en peso, preferiblemente hasta 60% en peso, con muy especial preferencia hasta 20% en peso del componente A4) global.

Se utiliza con muy especial preferencia exclusivamente éster 2-carboxietílico de ciclopentanona como componente A4).

La relación de grupos isocianato a bloquear a agente de bloqueo A4) asciende a 0,8 a 1,2 mol, preferiblemente a 1:1.

El contenido de grupos NCO libres en los poliisocianatos según la invención es < 5% en peso, preferiblemente < 0,5% en peso, particularmente < 0,1% en peso.

Se usan como compuestos del componente A5) todos los compuestos conocidos por el especialista para la catálisis del bloqueo de NCO individuales o en cualquier mezcla. Se prefieren bases de metales alcalinos y alcalinotérreos como, por ejemplo, carbonato de sodio pulverizado (soda) o fosfato de trisodio, las sales metálicas del grupo IIB, particularmente de cinc, así como aminas terciarias como DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano).

Preferiblemente se usan en el componente A5) carbonato de sodio, carbonato de potasio o sales de cinc, particularmente 2-etilhexanoato de cinc.

El componente A5) se usa en una cantidad de 0,05 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 3% en peso, particularmente de 0,2 a 1% en peso referido a la proporción no volátil del poliisocianato según la invención en el procedimiento según la invención.

Pueden estar contenidos como componente A6) eventualmente a usar todos los coadyuvantes y aditivos conocidos por el especialista de la química del poliuretano y de la química de las sustancias de recubrimiento etilénicamente insaturadas, o sus mezclas. Se prefiere el uso de estabilizadores para evitar una polimerización prematura en una cantidad de 0,01-1% en peso, preferiblemente de 0,1-0,5% en peso, referida a la cantidad de grupos insaturados. Dichos inhibidores se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", 4ª edición, volumen XIV/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, páginas 433 y siguientes. Se citan como ejemplos: ditionito de sodio, hidrogenosulfuro de sodio, azufre, hidrazina, fenilhidrazina, hidrazobenceno, N-fenil-β-naftilamina, N-feniletanoldiamina, dinitrobenzoceno, ácido pícrico, p-nitrosodimetilanilina, difenilnitrosamina, fenoles como para-metoxifenol, 2,5-di-terc-butylhidroquinona, 2,6-di-terc-butyl-4-metilfenol, p-terc-butylcatecol o 2,5-di-terc-amilhidroquinona, disulfuro de tetrametiluram, 2- mercaptobenzotiazol, sal de sodio del ácido dimetilditiocarbámico,

fenotiazina, compuestos de *N*-óxido como, por ejemplo, *N*-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) o uno de sus derivados. Igualmente, pueden incorporarse también los estabilizadores químicamente, a este respecto, son adecuados compuestos de las clases anteriormente citadas, particularmente cuando portan otros grupos alcohol alifáticos libres o grupos amino primario o secundario, y por tanto representan entonces estabilizadores unidos químicamente por grupos uretano o urea. Es especialmente adecuado para ello el *N*-óxido de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina. Además, se alimenta en una variante preferida un gas que contiene oxígeno, preferiblemente aire, durante la fabricación de los poliisocianatos según la invención.

La fabricación de los poliisocianatos según la invención puede realizarse en sustancia o también en presencia de disolventes o diluyentes reactivos adecuados. Son disolventes adecuados los disolventes de laca habituales como, por ejemplo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo o disolvente nafta de la compañía Exxon-Chemie como disolventes que contienen productos aromáticos, así como mezclas de los disolventes citados. Preferiblemente, se realiza el bloqueo en los disolventes citados, ascendiendo el contenido de cuerpos sólidos a ajustar a entre 10 y 90%.

Son diluyentes reactivos adecuados, por ejemplo, los compuestos conocidos en la tecnología del endurecimiento por radiación (véase "Römp Lexikon Chemie", pág. 491, 10ª ed. 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart), particularmente aquellos con bajos contenidos de hidroxilo inferiores a 30, preferiblemente inferiores a 10 mg de KOH/g. Se mencionan como ejemplos los ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, preferiblemente de ácido acrílico, de los siguientes alcoholes: butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanoles isoméricos, y además alcoholes cicloalifáticos como isobornol, ciclohexanol y ciclohexanoles alquilados, dicitlopentanol, alcoholes arilalifáticos como fenoxietanol y nonilfeniletanol, así como alcoholes tetrahidrofurfurílicos. Además, pueden usarse derivados alcoxilados de estos alcoholes. Son alcoholes dihidroxílicos, por ejemplo, alcoholes como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol isoméricos, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-etilhexanodiol y tripropilenglicol o también derivados alcoxilados de estos alcoholes. Son alcoholes dihidroxílicos preferidos 1,6-hexanodiol, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Son alcoholes polihidroxílicos glicerina, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritrita o dipentaeritrita o sus derivados alcoxilados.

La fabricación de los poliisocianatos según la invención se lleva a cabo preferiblemente en el intervalo de temperatura de 25 a 180°C, con especial preferencia de 30 a 90°C.

En una forma de realización preferida de la invención, se procede a disponer el componente A1) y hacerlo reaccionar a temperaturas de 30 a 150°C con A2), eventualmente A3) y eventualmente A4), hasta que el contenido de NCO cae al valor deseado. Los componentes A2) a A4) pueden añadirse a este respecto individualmente en cualquier orden o como mezcla. Se prefiere la adición como mezcla. Se prefiere alimentar un gas que contiene oxígeno, preferiblemente aire, a través del medio de reacción durante la reacción de los componentes citados.

También es posible disponer A2), A3) y A4) y dosificar A1). También es posible disponer primero A2), A3), A4) o una mezcla de dos de estos componentes, dosificar entonces A1) y finalmente añadir los componentes A2), A3) y/o A4) que todavía falten.

El constituyente A5) puede añadirse al inicio, durante o después de la adición de A2), A3) o A4). Preferiblemente, se añade A5) inmediatamente después de A4). En caso de estar presente, se añade A6), particularmente cuando están contenidos estabilizadores, al menos parcialmente antes de la adición de A2). Los disolventes A7) se añaden preferiblemente antes o después del final de la reacción. Particularmente cuando el disolvente reacciona con isocianatos, es conveniente añadir solo el disolvente cuando la reacción termina o el contenido de NCO cae por debajo de 1% en peso.

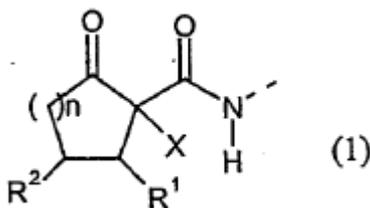
Preferiblemente, se utilizan de 0,2 a 0,8 equivalentes de A4) por equivalente de NCO en A1), particularmente de 0,3 a 0,7 equivalentes de A4). Preferiblemente, se utilizan de 0,2 a 0,8 equivalentes de A2) por equivalente de NCO en A1), particularmente de 0,3 a 0,7 equivalentes de A2).

En caso de que los poliisocianatos según la invención sean constituyentes de un agente de recubrimiento de aplicación sólida, por ejemplo una laca en polvo, los poliisocianatos según la invención deben ser preferiblemente amorfos con una temperatura de transición vítrea de 20 a 90°C, particularmente de 30 a 65°C, o cristalinos con un punto de fusión de 30 a 130°C, particularmente de 60 a 120°C. Dichos poliisocianatos se obtienen, por ejemplo, mediante el empleo de compuestos con unidades estructurales cicloalifáticas en la fabricación de los poliisocianatos según la invención. Se utilizan preferiblemente para ello diisocianatos cicloalifáticos en el componente A1).

Son otro objeto de la invención agentes de recubrimiento que contienen

B1) uno o varios poliisocianatos según la invención y

B2) uno o varios poliisocianatos orgánicos que presentan unidades estructurales de fórmula (1),



en la que

X es un grupo electroattractor,

5  $R^1$  y  $R^2$  son independientemente entre sí un átomo de hidrógeno, un resto alifático o cicloalifático saturado o insaturado, un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido y contienen cada uno hasta 12 átomos de carbono y eventualmente hasta 3 heteroátomos de los elementos oxígeno, azufre, nitrógeno y eventualmente están sustituidos con átomos de halógeno y

n es un número entero de 0 a 5;

10 B3) uno o varios compuestos que presentan al menos un grupo reactivo con isocianato y que contienen eventualmente uno o varios grupos funcionales que reaccionan con compuestos etilénicamente insaturados con polimerización bajo la acción de radiación actínica;

B4) eventualmente compuestos que portan grupos funcionales que reaccionan con compuestos etilénicamente insaturados con polimerización bajo la acción de radiación actínica y que no presentan grupos NCO ni grupos reactivos con NCO,

15 B5) eventualmente catalizadores, y

B6) eventualmente coadyuvantes y aditivos

B7) eventualmente productos de las reacciones de los componentes B1) a B6) entre sí.

Los poliisocianatos en el sentido de B2) están basados en los isocianatos ya citados anteriormente en el componente A1), particularmente los allí citados como preferidos.

20 Los poliisocianatos del componente B2) pueden presentar, además de las estructuras de fórmula general (1), también grupos NCO bloqueados que están bloqueados con otros agentes de bloqueo distintos de las cetonas cíclicas citadas en A4). La fabricación de los poliisocianatos bloqueados utilizados en B2) es conocida por el especialista y transcurre análogamente al bloqueo de los poliisocianatos según la invención, eventualmente usando los catalizadores citados.

25 Los compuestos del componente B3) pueden ser monoméricos, oligoméricos o poliméricos y contienen al menos uno, preferiblemente dos o más, grupos reactivos con isocianatos.

30 Son compuestos adecuados del componente B3) dioles o trioles alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos de bajo peso molecular de cadena corta, es decir que contienen de 2 a 20 átomos de carbono. Son ejemplos de dioles etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, dietiloctanodioles isómeros de posición, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis-(4-hidroxiclohexil)propano), éster (2,2-dimetil-3-hidroxi-propílico) del ácido 2,2-dimetil-3-hidroxi-propiónico. Son ejemplos de trioles adecuados trimetiloletano, trimetilolpropano o glicerina. Son alcoholes multifuncionales adecuados ditrimetilpropano, pentaeritrita, dipentaeritrita o sorbita.

35 Son también adecuados polioles de alto peso molecular como poliesterpolioles, polieterpolioles, resinas de acrílo hidroxifuncionales, poliuretanos hidroxifuncionales o los correspondientes híbridos (véase "Römpf Lexikon Chemie", pág. 465-466, 10ª ed. 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart).

40 Pertenecen a los compuestos del componente B3) también todos los compuestos englobados ya en A2) y además compuestos que contienen grupos acrilato y/o metacrilato insaturados oligoméricos o poliméricos reactivos con isocianato, solos o en combinación con los compuestos monoméricos anteriormente citados. Preferiblemente, se utilizan a este respecto poliesteracrilatos que contienen grupos hidroxilo con un contenido de OH de 30 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente de 60 a 200, con especial preferencia de 70 a 120.

45 La fabricación de poliesteracrilatos se describe en los documentos DE-A 4.040.290 (pág. 3, línea 25-pág. 6, línea 24), DE-A-3.316.592 (pág. 5, línea 14-pág. 11, línea 30) y P. K. T. Oldring (Ed.), "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints", Vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres, pág. 123 -135.

Igualmente, pueden usarse en B3) epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo en sí conocidos con contenidos de OH de 20 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente de 100 a 280 mg de KOH/g, con especial preferencia de 150 a 250 mg de KOH/g, o (met)acrilatos de poliuretano que contienen grupos hidroxilo con contenidos de OH de 20 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente de 40 a 150 mg de KOH/g, con especial preferencia de 50 a 100 mg de KOH/g, así como sus mezclas entre sí y mezclas con poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo, así como mezclas con (met)acrilatos de poliéster o mezclas de poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo con (met)acrilatos de poliéster. Dichos compuestos se describen igualmente en P. K. T. Oldring (Ed.), "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints", Vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres, pág. 37-56. Los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo están basados particularmente en los productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con epóxidos (compuestos de glicidilo) de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol y/o butanodiol monoméricos, oligoméricos o poliméricos o sus derivados etoxilados y/o propoxilados.

Pueden utilizarse como compuestos del componente B4) polímeros como poliácridatos, poliuretanos, polisiloxanos, así como compuestos que reaccionan con compuestos etilénicamente insaturados con polimerización bajo la acción de radiación actínica. Dichos grupos son derivados de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados como acrilatos, metacrilatos, maleinatos, fumaratos, maleimidias, acrilamidas, y además viniléter, propeniléter, aliléter y compuestos que contienen unidades de dicitropentadienilo. Se prefieren acrilatos y metacrilatos. Los ejemplos incluyen los diluyentes reactivos conocidos en la tecnología del endurecimiento por radiación (véase "Römpp Lexikon Chemie", pág. 491, 10ª ed. 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) o aglutinantes conocidos en la tecnología de endurecimiento por radiación como polieteracrilatos, poliésteracrilatos, uretanoacrilatos o epoxiacrilatos, siempre que estos presenten un contenido de grupos hidroxilo inferior a 30, preferiblemente inferior a 20, con especial preferencia inferior a 10 mg de KOH/g.

Como ejemplos, se citan los ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico como constituyente de B4), preferiblemente de ácido acrílico, de los siguientes alcoholes. Son alcoholes monohidroxílicos los butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanoles isoméricos, y además alcoholes cicloalifáticos como isobornol, ciclohexanol y ciclohexanoles alquilados, dicitropentanol, alcoholes arilalifáticos como fenoxietanol y nonilfeniletanol, así como alcoholes tetrahidrofurfurílicos. Además, pueden usarse derivados alcoxilados de estos alcoholes. Son alcoholes dihidroxílicos, por ejemplo, alcoholes como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol isoméricos, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-etilhexanodiol y tripropilenglicol, o también derivados alcoxilados de estos alcoholes. Son alcoholes dihidroxílicos preferidos 1,6-hexanodiol, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Son alcoholes polihidroxílicos glicerina, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritrita o dipentaeritrita o sus derivados alcoxilados.

Pueden usarse como constituyente de B5) para la aceleración del endurecimiento de los isocianatos bloqueados, conjuntamente con los respectivos reactantes que contienen hidrógeno como alcoholes, aminas y reactantes que contienen alcohol y amina mixtos, principalmente ácidos de Lewis. Son adecuados a este respecto los iones al menos dihidroxílicos de ácidos de Lewis. Son adecuados, por ejemplo, sales de cinc, titanio, circonio y bismuto. Se prefieren compuestos de cinc y circonio, prefiriéndose especialmente el 2-etilhexanoato de cinc.

La cantidad de catalizador B5) puede adaptarse por el especialista a los requisitos del endurecimiento, considerando la temperatura de endurecimiento. Son cantidades adecuadas, por ejemplo, de 0,01 a 2% en peso, se prefiere el uso de 0,05 a 1% en peso, con especial preferencia de 0,07 a 0,6% en peso, de catalizador respecto al contenido global de cuerpos sólidos. Si debe trabajarse a temperaturas de combustión superiores, es decir a partir de aprox. 160°C, puede prescindirse eventualmente también del catalizador.

Pueden estar contenidos como componente A6) los aditivos o coadyuvantes habituales en la tecnología de lacas, tintas, tintas de impresión, sellantes y adhesivos. Pertenecen a ellos también iniciadores activables por radiación actínica que desencadenan una polimerización radicalica de los correspondientes grupos polimerizables. Se prefieren a este respecto fotoiniciadores que se activan mediante luz UV o visible. Los fotoiniciadores son compuestos comercialmente distribuidos en sí conocidos en los que se diferencia entre iniciadores unimoleculares (de tipo I) y bimoleculares (de tipo II). Son sistemas adecuados (de tipo I) los compuestos de cetona aromática, 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 citados. Son adicionalmente adecuados los iniciadores (de tipo II) como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres de ácido fenilgloxílico, canfoquinona,  $\alpha$ -aminoalquilfenonas,  $\alpha,\alpha'$ -dialcoxiacetofenonas y  $\alpha$ -hidroxialquilfenonas. En caso de procesarse en medio acuoso el agente de recubrimiento según la invención, encuentran uso preferiblemente fotoiniciadores que sean fácilmente incorporables al agente de recubrimiento acuoso. Dichos productos son, por ejemplo, Irgacure® 500, Irgacure® 819 DW (compañía Ciba, Lampertheim, Alemania), Esacure® KIP (compañía Lamberti, Aldizzate, Italia). Pueden utilizarse también mezclas de estos compuestos.

En caso de que el endurecimiento de los constituyentes polimerizables se inicie adicionalmente por calor, son adecuados como compuestos del componente B6) compuestos de peróxido como peróxidos de diacilo, por ejemplo, peróxido de benzoílo, hidroperóxidos de alquilo como monohidroperóxido de diisopropilbenceno, perésteres de alquilo como perbenzoato de *tert*-butilo, peróxidos de dialquilo como peróxido de di-*tert*-butilo, peroxidicarbonatos como peroxidicarbonato de dicetilo, peróxidos inorgánicos como peroxidisulfato de amonio, peroxidisulfato de

5 potasio 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-metilpropionamida), 2,2'-azobis-(2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida), 2,2'-azobis-{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida}, y además también benzopinacol. Para los sistemas de recubrimiento acuosos, se prefieren compuestos que sean hidrosolubles o que se presenten en forma de emulsiones acuosas. Estos formadores de radicales pueden combinarse de modo conocidos con aceleradores.

10 Son aditivos utilizables además los estabilizadores, agentes fotoprotectores como absorbentes de UV y aminas con impedimento estérico (HALS) ya descritos en A6), y además antioxidantes, cargas, así como coadyuvantes de laca, por ejemplo, agentes antisedimentación, agentes antiespumantes y/o humectantes, agentes de nivelación, diluyentes reactivos, plastificantes, catalizadores, coadyuvantes de disolución y/o espesantes, así como pigmentos, colorantes y/o agentes de mateado. El empleo de agentes fotoprotectores y los distintos tipos se describen, por ejemplo, en A. Valet, "Lichtschutzmittel für Lacke", Vincentz Verlag, Hannover, 1996.

Los poliisocianatos según la invención pueden usarse para la fabricación de lacas, recubrimientos, colas, adhesivos y cuerpos de moldeo.

15 Es un objeto adicional de la invención un procedimiento para la fabricación del agente de recubrimiento según la invención en el que los constituyentes del agente de recubrimiento se mezclan entre sí en cualquier orden a temperaturas de -20 a 120°C, preferiblemente de 10 a 90°C, particularmente de 20 a 60°C. A este respecto, el agente de recubrimiento puede presentarse a temperatura ambiente sólido, líquido, disuelto o dispersado. Los agentes de recubrimiento sólidos se fabrican con aparatos habituales en la técnica de lacas en polvo, particularmente con extrusores, molinos y tamices. Para agentes de recubrimiento líquidos, disueltos o dispersados, son adecuados los agitadores y dispositivos de dispersión conocidos por el especialista en la tecnología de recubrimientos de sistemas líquidos.

Preferiblemente, la relación de grupos isocianato bloqueados en B1) y B2) a grupos reactivos con isocianato en B3) asciende a 0,5 a 2, preferiblemente a 0,8 a 1,5, con especial preferencia a 1 a 1.

25 Los compuestos B4) se utilizan eventualmente en cantidades de hasta 75% en peso, preferiblemente de menos de 50% en peso, referidas al agente de recubrimiento, y con especial preferencia absolutamente nada.

30 Los agentes de recubrimiento según la invención pueden aplicarse mediante técnicas habituales sobre distintos sustratos como, por ejemplo, mediante inyección, rodillos, rasquetas, vertido, pulverización, extensión, impregnación o inmersión. Son sustratos adecuados, por ejemplo, madera, metal, particularmente también metal como se usa en las aplicaciones del denominado lacado de hilos, bobinas, latas o envases, y además plástico, particularmente, 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 la norma DIN 7728T1), papel, cuero, productos textiles, fieltro, vidrio, unidades electrónicas o sustratos minerales. Pueden lacarse también sustratos compuestos por materiales distintos de los anteriormente citados, o sustratos ya recubiertos. También es posible aplicar el agente de recubrimiento solo temporalmente sobre un sustrato, endurecer entonces parcial o totalmente y volver a despegar para fabricar, por ejemplo, láminas.

Los grosores de capa aplicados (antes del endurecimiento) se encuentran típicamente entre 0,5 y 5000 µm, preferiblemente entre 5 y 1500 µm, con especial preferencia entre 15 y 1000 µm.

40 El endurecimiento por radiación se realiza preferiblemente mediante la acción de radiación rica en energía, a saber radiación UV o luz solar, por ejemplo, luz de longitud de onda 200 a 750 nm, o mediante irradiación con electrones ricos en energía (radiación electrónica de 150 a 300 keV). Como fuentes de radiación para la luz o luz UV sirven, por ejemplo, lámparas de vapor de mercurio a alta presión, en las que el vapor de mercurio puede modificarse mediante dopaje con otros elementos como galio o hierro. Son igualmente posibles láseres, lámparas por pulsos (conocidas con la referencia irradiadores de luz UV en flash), lámparas halógenas o irradiadores de excímeros. Los irradiadores pueden instalarse inmóviles, de modo que el producto a irradiar se desplace alrededor de la fuente de radiación mediante un dispositivo mecánico, o los irradiadores pueden ser móviles y que el producto a irradiar no cambie de lugar en el endurecimiento. La dosis de radiación suficiente habitualmente para reticulación con endurecimiento por UV se encuentra en el intervalo de 80 a 5000 mJ/cm<sup>2</sup>.

50 La irradiación puede llevarse a cabo eventualmente también con exclusión de oxígeno, por ejemplo en atmósfera de gas inerte o atmósfera reducida en oxígeno. Son adecuados como gases inertes preferiblemente nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles o gases de combustión. Además, la irradiación puede realizarse cubriendo el recubrimiento con medios transparentes a la radiación. Son ejemplos de ellos, por ejemplo, láminas de plástico, vidrio o líquidos como agua.

55 Según la dosis de radiación y las condiciones de endurecimiento, el tipo y concentración del iniciador eventualmente usado varían de manera conocida por el especialista.

Se utilizan con especial preferencia para el endurecimiento irradiadores de mercurio a alta presión en instalaciones estacionarias. Los fotoiniciadores se utilizan entonces a concentraciones de 0,1 a 10% en peso, con especial

preferencia de 0,2 a 3,0% en peso, referidas a los cuerpos sólidos del recubrimiento. Para el endurecimiento de estos recubrimientos, se usa preferiblemente una dosis de 200 a 3000 mJ/cm<sup>2</sup> medida en el intervalo de longitud de onda de 200 a 600 nm.

5 El agente de recubrimiento según la invención se endurece además mediante la acción de energía térmica. La energía térmica puede aplicarse a este respecto mediante radiación, conducción de calor y/o convección al recubrimiento, empleando habitualmente los irradiadores de infrarrojo, irradiadores de infrarrojo cercano y/o estufas convencionales en la tecnología de recubrimientos. Mediante el suministro de energía térmica, se desencadena la reacción de reticulación de grupos cetónicos cíclicos con los grupos reactivos con isocianato del agente de recubrimiento.

10 Ya que mediante la acción de la radiación actínica y la producción de energía térmica se ponen en marcha dos mecanismos químicos independientes, el orden de radiación actínica/energía térmica, y por tanto el orden en que transcurren los mecanismos, puede combinarse a voluntad. Preferiblemente, se elimina en primer lugar el disolvente orgánico y/o agua eventualmente presente con procedimientos habituales en la tecnología de recubrimientos. En una variante preferida, se endurece total o parcialmente a continuación en primer lugar mediante la acción de radiación actínica. Inmediatamente después, o también más tarde, así como en sitios espacialmente idénticos o separados, puede realizarse el endurecimiento térmico. Es así posible, por ejemplo, producir en primer lugar recubrimientos flexibles que soportan una deformación del sustrato sin daños y volver a endurecer estos a continuación térmicamente. Es así posible, por ejemplo, recubrir metal eventualmente ya recubierto en forma de las denominadas bobinas y endurecer los recubrimientos en primer lugar mediante la acción de radiación actínica hasta un recubrimiento flexible. A partir de las bobinas recubiertas, pueden extraerse entonces determinadas piezas mediante procedimientos conocidos por el especialista como, por ejemplo, estampado y darles mecánicamente una nueva forma sin dañar el recubrimiento ni, por ejemplo, desgarrarse. A continuación, se desencadena la reacción de reticulación de los grupos cetónicos cíclicos con los grupos reactivos con isocianato del agente de recubrimiento mediante energía térmica de modo que se generen recubrimientos muy resistentes que sean adecuados, por ejemplo, también como pinturas para carrocerías de automóviles o para piezas usadas en la construcción de automóviles.

30 En otra variante, se recubre en primer lugar una lámina de plástico y se endurece el recubrimiento mediante radiación actínica hasta una capa resistente al bloqueo, pero elástica. Esta lámina puede embutirse más tarde sobre una pieza de moldeo y por tanto pegarse. Esta denominada embutición profunda se realiza preferiblemente a temperaturas elevadas, a las que durante el proceso de embutición, en su final y/o después del proceso de embutición, se alcanza aquella temperatura que es necesaria para la reticulación de los grupos cetónicos cíclicos con los grupos reactivos con isocianato del agente de recubrimiento, de modo que el recubrimiento se reticule hasta una capa de alta resistencia.

35 En otra variante, es también posible reticular en primer lugar mediante energía térmica y a continuación volver a reticular las superficies del sustrato recubierto así generado o de la pieza compuesta solo por agente de recubrimiento según la invención mediante la acción de radiación actínica a temperaturas de 0 a 300°C, preferiblemente de 23 a 200°C, particularmente de 80 a 150°C. Particularmente, puede ser ventajoso combinar el procedimiento conocido por el especialista como recubrimiento en molde de endurecimiento térmico de recubrimientos con una reticulación posterior mediante radiación actínica fuera del molde.

#### 40 Ejemplos:

Todos los datos de porcentajes, a menos que se indique otra cosa, han de entenderse como porcentaje en peso (% en peso).

**Desmodur® N3300:** Poliisocianato-HDI con estructura de isocianurato, contenido de NCO de 21,8%, viscosidad de 3000 mPas/23°C, Bayer AG, Leverkusen, Alemania.

45 **Desmodur® XP 2410:** Poliisocianato basado en un hexametildiisocianato trimérico con unidades estructurales de isocianurato e iminoxadiazindiona, contenido de NCO de 23,0% en peso, viscosidad de 700 mPas/23°C, Bayer AG, Leverkusen, Alemania.

50 **Baymicron® OXA WM 06:** Poliisocianato oligomérico predominantemente con unidades estructurales de oxadiazintrona de hexametildiisocianato y dióxido de carbono, contenido de NCO: 20,2-20,7%, Bayer AG, Leverkusen, Alemania.

El contenido de grupos NCO libres se determinó mediante valoración según la norma DIN EN ISO 11909 (valoración con dibutilamina).

Las viscosidades se determinaron a 23°C con un viscosímetro de rotación (ViscoTester® 550, así como Haake PK 100, Thermo Haake GmbH, D-76227 Karlsruhe).

55 Para el registro de los espectros de IR, se usó un aparato de medida de tipo Paragon 1000 FT-IR de la compañía Perkin Elmer. Se midieron las muestras entre placas de NaCl comerciales sin dilución adicional.

**Ejemplo 1:**Poliisocianato que contiene grupos acrilato bloqueado

Se combinaron en un matraz de tres bocas de 250 ml con agitación mecánica y un termómetro interno 11,61 g (0,1 equiv.) de acrilato de hidroxietilo, 31,86 g (0,204 equiv.) de éster 2-carboxietílico de ciclopentanona y 59,1 g (0,3 equiv.) de Desmodur® N3300, 103 mg de 2-etilhexanoato de cinc, así como 103 mg de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol en 25,6 g de acetato de butilo (contenido de cuerpos sólidos de 80%), y se agitó a 35°C hasta que el contenido de NCO cayó a 0%, detectable mediante el registro de bandas a 2260 cm<sup>-1</sup> (bandas de grupos isocianato) en el espectro de IR. El contenido de grupos NCO bloqueados de la mezcla ascendía a 6,68%. La viscosidad ascendía a 4000 mPas.

**Ejemplo 2:**Poliisocianato que contiene grupos acrilato bloqueado

Se combinaron en un matraz de tres bocas de 500 ml con agitación mecánica y termómetro interno 15,48 g (0,133 equiv.) de acrilato de hidroxietilo, 69,72 g (0,275 equiv.) de éster 2-carboxietílico de ciclopentanona y 174,3 g (0,4 equiv.) de Desmodur® XP 2410, 86 mg de tetrametilheptadionato de cinc, así como 128 mg de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, y se agitó a 35°C hasta que el contenido de NCO descendió a 0%, detectable mediante el registro de bandas a 2260 cm<sup>-1</sup> (bandas de grupos isocianato) en el espectro de IR. El contenido de grupos NCO bloqueados ascendía a 9,0% y la viscosidad del producto así obtenido ascendía a 200.000 mPas.

**Ejemplo 3:**Poliisocianato que contiene grupos acrilato bloqueado

Se combinaron en un matraz de tres bocas de 1000 ml 58,06 g (0,5 equiv.) de acrilato de hidroxietilo, 295,5 g (1,5 equiv.) de Desmodur® N3300 y 159,32 g (1,02 equiv.) de éster 2-carboxietílico de ciclopentanona en 128,22 g de acetato de butilo con 256 mg de acetilacetona de cinc, así como 513 mg de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (contenido de cuerpos sólidos de 80%) y se agitó a 35°C hasta que el contenido de NCO descendió a 0%, detectable mediante el registro de bandas a 2260 cm<sup>-1</sup> (bandas de grupos isocianato) en el espectro de IR. El contenido de grupos NCO bloqueados del producto ascendía a 6,68%, la viscosidad a 2800 mPas.

**Ejemplo 4:**Poliisocianato que contiene grupos acrilato bloqueado

Se mezclaron entre sí en un matraz de tres bocas de 250 ml con refrigerante de reflujo 42,90 g (0,2 equiv.) de Baymicron® OXA WM 06 (214,5 g/equiv. NCO) y 0,043 g de 2-etilhexanoato de cinc y se calentaron a 40°C. A continuación, se añadieron gota a gota 31,86 g (0,204 mol) de éster 2-carboxietílico de ciclopentanona (156,2 g/mol) durante 30 minutos y se agitó después durante 14 horas a 40°C, de modo que no fueran ya detectables más grupos NCO libres. Después, se añadieron con agitación consecutivamente 0,086 g de trietilamina, 0,259 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol y 11,6 g (0,1 equiv.) de acrilato de hidroxietilo, observándose un ligero desprendimiento de gases. Para la terminación de la reacción, se aplicó vacío a intervalos regulares. Después de 10 horas de tiempo de agitación, se completó la reacción, detectable mediante el registro de bandas a 1825 cm<sup>-1</sup> (bandas de oxadiazintriona) en el espectro de IR. El contenido de grupos NCO bloqueados del producto ascendía a 10,3% y la viscosidad se encontraba por encima de 100.000 mPas.

**Ejemplo 5:**Poliisocianato que contiene grupos acrilato bloqueado

Se mezclaron en un matraz de tres bocas de 250 ml con refrigerante de reflujo 42,90 g (0,2 equiv.) de Baymicron® OXA WM 06 (214,5 g/equiv. NCO) y 0,043 g de acetilacetato de cinc y se calentaron a 40°C. A continuación, se añadieron gota a gota 23,90 g (0,153 equiv.) de éster 2-carboxietílico de ciclopentanona (156,2 g/mol) durante 30 minutos y se agitó después durante 14 horas, de modo que no fueran ya detectables grupos NCO libres. A continuación, se añadieron consecutivamente 0,084 g de trietilamina, 0,253 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol y 17,4 g (0,15 equiv.) de acrilato de hidroxietilo, llegándose a un desprendimiento de gases moderado. Se agitó posteriormente durante 14 h, aplicando vacío regularmente para la terminación de la reacción. Se completó después la reacción, detectable mediante el registro de bandas a 1825 cm<sup>-1</sup> (bandas de oxadiazintriona) en el espectro de IR. El contenido de grupos NCO bloqueados del producto obtenido de este modo ascendía a 7,9% y la viscosidad se encontraba por encima de 100.000 mPas.

**Ejemplo 6:**Poliisocianato que contiene grupos acrilato bloqueado

Se mezclaron en un matraz de tres bocas de 250 ml con refrigerante de reflujo 42,90 g (0,2 equiv.) de Baymicron OXA 06 (214,5 g/equiv. NCO) y 0,039 g de 2-etilhexanoato de cinc. A una temperatura de como máximo 40°C, se añadieron gota a gota lentamente 15,93 g (0,102 equiv.) de éster 2-carboxietílico de ciclopentanona (156,2 g/mol). Después de 30 minutos, se completó el goteo. Después de aprox. 14 horas de tiempo de agitación posterior, se añadieron 0,078 g de trietilamina y 0,233 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, seguido de 23,2 g (0,2 equiv.) de acrilato de hidroxietilo. Se realizó un desprendimiento de gases moderado. Mediante la aplicación regular de vacío, se completó la reacción. Después de 14 horas de tiempo de agitación, se terminó la reacción, detectable mediante el registro de bandas a 1825 cm<sup>-1</sup> (bandas de oxadiazintriona) en el espectro de IR. El contenido de grupos NCO bloqueados ascendía a 5,41%. La viscosidad ascendía a aproximadamente 100.000 mPas.

#### 10 Ejemplo 7:

##### Poliisocianato bloqueado

Se mezclaron en un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo en atmósfera de nitrógeno 104,6 g (1,0 Equiv.) de Desmodur XP 2410 (Bayer AG, Leverkusen, 174,3 g/equiv.) y 0,099 g de tetrametilheptadionato de cinc durante 10 minutos. A una temperatura de 40°C, se añadieron gota a gota 93,7 g (1,0 Equiv.) de éster 2-carboxietílico de ciclopentanona (156,2 g/equiv.). Después de 30 minutos, se terminó el goteo. Se dejó agitar a una temperatura de 40°C hasta que el contenido de NCO ascendió a 0%, detectable mediante el registro de bandas a 2260 cm<sup>-1</sup> (bandas de grupos isocianato) en el espectro de IR. El contenido de NCO bloqueado ascendía a 12,71%, la viscosidad ascendía a > 100.000 mPas.

#### Ejemplo 8:

##### 20 Poliisocianato bloqueado hidrofiliado con grupos acrilato y metacrilato:

Se mezclaron en un matraz de tres bocas de 500 ml con refrigerante de reflujo 97,50 g (0,5 equiv.) de Desmodur N 3300 (195 g/equiv.), 47,75 g de un aducto de metacrilato de glicidilo y ácido acrílico (1:1) de índice de hidroxilo 235 mg de KOH/g, 5,90 g (0,05 equiv.) de ácido hidroxipiválico (118 g/equiv.), 0,19 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, 0,76 mg de 2-etilhexanoato de estaño y 47,55 g de metiletilcetona. Se dejó reaccionar a una temperatura de 60°C durante 14 horas, hasta que el valor teórico de NCO de 5,28% estuvo ligeramente por debajo de 0,1%. Después, se añadieron a 65°C 0,19 g de 2-etilhexanoato de cinc y se mezcló durante 10 minutos. Después de ello, se añadieron gota a gota lentamente 39,05g (0,25 equiv.) de éster 2-carboxietílico de ciclopentanona (156,2 g/mol). Después de 30 minutos, se terminó el goteo. Después de 16 horas de tiempo de agitación posterior, el contenido de NCO ascendía a 0%, detectable mediante el registro de bandas a 2260 cm<sup>-1</sup> (bandas de grupos isocianato) en el espectro de IR. El producto tiene un contenido de NCO bloqueados de 4,41% y una viscosidad de 4220 mPas.

#### Ejemplo 9:

##### Poliisocianato bloqueado que contiene acrilato

Se mezclaron en un matraz de tres bocas de 250 ml con refrigerante de reflujo 59,10 g (0,3 Equiv.) de Desmodur N 3300 (197 g/equiv.), 0,103 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, 25,64 g de acetato de butilo y 0,051 g de 2-etilhexanoato de cinc durante 10 minutos. A una temperatura de como máximo 40°C, se añadieron gota a gota 31,86 g (0,204 Equiv.) de éster 2-carboxietílico de ciclopentanona (156,2 g/equiv.) y 11,61 g (0,1 Equiv.) de acrilato de hidroxietilo (116,12 g/equiv.). Después de 30 minutos, se terminó el goteo. Se dejó agitar a una temperatura de 40°C, hasta que la preparación tuvo un contenido de NCO de %, detectable mediante el registro de bandas a 2260 cm<sup>-1</sup> (bandas de grupos isocianato) en el espectro de IR. El producto tiene un contenido de cuerpos sólidos de 80% y un contenido de NCO bloqueados de 6,68%. La viscosidad ascendía a 4000 mPas.

#### Ejemplo 10:

##### Agentes de recubrimiento y recubrimientos

Se mezclaron respectivamente 5,52 g del producto obtenido en el ejemplo 9 con las cantidades dadas en la tabla. Desmophen® A870 es un poliácrlato que contiene grupos hidroxilo al 70% en acetato de butilo (Bayer AG, Leverkusen, Alemania). PETIA es una pentaeritrita acrilada con un contenido de OH de 30 mg de KOH/g (UCB GmbH, Kerpen, Alemania). Darocur® 1173 es un fotoiniciador (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania). El etilhexanoato de cinc se disolvió al 50% en acetato de butilo. Todos los datos en [g].

## ES 2 390 663 T3

	Desmophen® A870	PETIA	Darocur® 1173	Etilhexanoato de cinc al 50%	Acetato de butilo
10a	-	-	0,17	0,033	1,38
10b	-	4,82	0,31	0,062	2,59
10c	5,76	-	0,34	0,068	2,82
10d	4,61	0,96	0,33	0,067	2,77
10e	4,03	1,44	0,33	0,066	2,75

- 5 Se extendieron los agentes de recubrimiento 10a) a 10e) con una rasqueta manual de 100 µm en forma de hueso sobre placas de vidrio. Todos los recubrimientos se liberaron de disolvente a 50°C en cámara de secado durante 15 min y a continuación se endurecieron con un irradiador UV a 1500 mJ/cm<sup>2</sup> (irradiador CK, 80 W/cm, IST Strahlentechnik, Nürtingen, Alemania). Después de 60 minutos a temperatura ambiente, se determinó la dureza de péndulo según König. A continuación, se volvieron a endurecer todos los recubrimientos durante 20 minutos a 140°C. Después de 60 minutos a temperatura ambiente, se determinó de nuevo la dureza de péndulo según König.

	Dureza de péndulo después de UV	Dureza de péndulo después de UV y 140°C
10a	13 s	122 s
10b	158 s	186 s
10c	11 s	154 s
10d	23 s	160 s
10e	28 s	162 s

- 10 Análogamente a los ejemplos 10 a)-e), se mezclaron respectivamente 10,60 g del producto obtenido en el ejemplo 1 con las cantidades dadas en la tabla en [g].

	Desmophen® A870	PETIA	Darocur® 1173	Etilhexanoato de cinc al 50%	Acetato de butilo
10f	-	-	0,32	0,064	2,65
10g	-	4,82	0,46	0,093	3,86
10h	5,76	-	0,49	0,098	4,09
10i	4,61	0,96	0,49	0,097	4,04
10k	4,03	1,44	0,48	0,096	4,02

Los agentes de recubrimiento 10f) a 10k) se aplicaron y endurecieron análogamente a 10a) a 10e).

	Dureza de péndulo después de UV	Dureza de péndulo después de UV y 140°C
10f	82 s	188s
10g	167 s	190 s
10h	35 s	180 s
10i	69 s	151 s
10k	85 s	162 s

Análogamente a los ejemplos 10 a)-e), se mezclaron respectivamente 16,52 g del producto obtenido en el ejemplo 7 con las cantidades dadas en la tabla en [g]. Laromer® PE 44F es un poliésteracrilato con un contenido de OH de 77 mg de KOH/g (BASF AG, Ludwigshafen, Alemania). Ebecryl® 600 es un epoxiacrilato aromático con un contenido de OH de 225 mg de KOH/g (UCB GmbH, Kerpen, Alemania).

	A= Laromer® PE44F B= Ebecryl® 600 C= Desmophen® A870	PEITA	Darocur® 1173	Etilhexanoato de cinc al 50%	Acetato de butilo
10l	35,32 (A)	-	1,55	0,310	2,65
10m	12,41 (B)	-	0,87	0,174	3,86
10n	28,80 (C)	11,33	1,10	0,220	4,09

5

Se aplicaron y endurecieron los agentes de recubrimiento 10l) a 10 n) análogamente a 10a) a 10e).

	Dureza de péndulo después de UV	Dureza de péndulo después de UV y 140°C
10l	23 s	45 s
10m	16 s	63 s
10n	59 s	76 s

Con esto pudo mostrarse que los agentes de recubrimiento se endurecen con dos mecanismos independientes. Los requisitos esperados en la técnica de lacas se satisfacen con este sistema, que reacciona exento de escisión.

10 **Ejemplo:**

Agente de recubrimiento y recubrimiento

Se mezclaron intensivamente 62,7 g del poliisocianato según el ejemplo 3 con 60,7 g del poliéster hidroxifuncional Desmophen® T XP 2374 (al 80% en acetato de butilo/isobutanol 9:1, Bayer AG, Leverkusen, Alemania), 28,6 g de acetato de butilo, 2,0 g de Irgacure® 184 (fotoiniciador, Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania), 1,0 g de Lucirin® TPO (fotoiniciador, BASF AG, Ludwigshafen, Alemania), así como 0,5 g de Byk® 306 (coadyuvante de nivelación, Byk-Chemie, Wesel, Alemania). Se extendió este agente de recubrimiento con una rasqueta espiral sobre una chapa de aluminio con un grosor de película seca resultante de 50 µm. Se ventiló durante 10 min a 80°C, a continuación se endureció con 1500 mJ/cm<sup>2</sup> de UV (radiador CK a 80 W/cm) y se endureció entonces térmicamente durante 20 minutos a 140°C. Después de enfriar, pudo doblarse la chapa sobre un domo de 1 cm de diámetro sin que el recubrimiento se desgarrara.

20 **Ejemplo 12:**

Fabricación de una dispersión o una suspensión espesa de polvo

Se combinaron en un matraz de tres bocas de 500 ml con agitador mecánico una mezcla de 100 g de Bayhydrol® VP LS 2235 (dispersión de poliácrlato que contiene grupos hidroxilo, contenido de sólidos de aprox. 45%, contenido de hidroxilo de 3,3%, Bayer AG, Leverkusen, Alemania), 100 g de Bayhydrol® UV VP LS 2282 (dispersión de acrilato de uretano, contenido de sólidos de aprox. 39%, exento de grupos OH, Bayer AG, Leverkusen, Alemania), 0,3 g de etilidipropilamina, 80 g de agua, así como 46,8 g del poliisocianato del ejemplo 8, consecutivamente en ese orden con agitación intensiva. Después de 30 min de agitación, se separó de la dispersión por destilación a 40°C y 2,3 kPa de presión reducida la metiletilcetona (codisolvente). A continuación, se introdujeron 3,2 g de Irgacure® 500 (fotoiniciador, Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemania). El agente de recubrimiento resultante tenía un contenido de sólidos de 40,1% y una viscosidad de vertido de 18 s en vaso de DIN4.

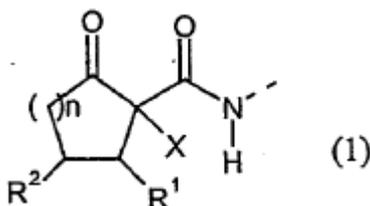
25

30

REIVINDICACIONES

1. Poliisocianatos orgánicos que presentan al menos un grupo funcional insaturado que reacciona con compuestos etilénicamente insaturados con polimerización bajo la acción de radiación actínica y presentan unidades estructurales de fórmula (1)

5



en la que

X es un grupo electroattractor,

10 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente entre sí un átomo de hidrógeno, un resto alifático o cicloalifático saturado o insaturado, un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido y contienen cada uno hasta 12 átomos de carbono y eventualmente hasta 3 heteroátomos de los elementos oxígeno, azufre, nitrógeno y eventualmente están sustituidos con átomos de halógeno y

n es un número entero de 0 a 5.

15 2. Poliisocianatos según la reivindicación 1, caracterizados porque el grupo X electroattractor es un grupo éster, sulfóxido, sulfona, nitro, fosfonato, nitrilo, isonitrilo o carbonilo.

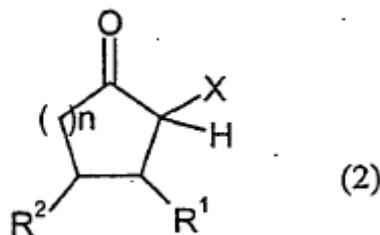
3. Procedimiento para la fabricación de poliisocianatos según la reivindicación 1 o 2, en el que se hacen reaccionar entre sí

A1) uno o varios poliisocianatos orgánicos con

20 A2) uno o varios compuestos que presentan al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo reactivo con compuestos etilénicamente insaturados con polimerización bajo la acción de radiación actínica,

A3) eventualmente compuestos reactivos con isocianato adicionales, y

A4) agentes de bloqueo que contienen al menos una cetona cíclica con CH ácido de fórmula general (2),



en la que

25 X es un grupo electroattractor,

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente entre sí un átomo de hidrógeno, un resto alifático o cicloalifático saturado o insaturado, un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido y contienen cada uno hasta 12 átomos de carbono y eventualmente hasta 3 heteroátomos de los elementos oxígeno, azufre, nitrógeno y eventualmente están sustituidos con átomos de halógeno y

30 n es un número entero de 0 a 5;

A5) en presencia de uno o varios catalizadores, y

A6) eventualmente coadyuvantes y aditivos, así como

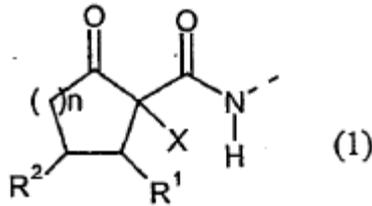
A7) eventualmente disolventes.

4. Uso de poliisocianatos según la reivindicación 1 o 2 para la fabricación de lacas, recubrimientos, colas, adhesivos y cuerpos de moldeo.

5 5. Agente de recubrimiento que contiene

B1) uno o varios poliisocianatos según la reivindicación 1 o 2, y

B2) uno o varios poliisocianatos orgánicos que presentan unidades estructurales de fórmula (1),



en la que

10 X es un grupo electroattractor,

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente entre sí un átomo de hidrógeno, un resto alifático o cicloalifático saturado o insaturado, un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido y contienen cada uno hasta 12 átomos de carbono y eventualmente hasta 3 heteroátomos de los elementos oxígeno, azufre, nitrógeno y eventualmente están sustituidos con átomos de halógeno y

15 n es un número entero de 0 a 5;

B3) uno o varios compuestos que presentan al menos un grupo reactivo con isocianato y que contienen eventualmente uno o varios grupos funcionales que reaccionan con compuestos etilénicamente insaturados con polimerización bajo la acción de radiación actínica;

20 B4) eventualmente compuestos que portan grupos funcionales que reaccionan con compuestos etilénicamente insaturados con polimerización bajo la acción de radiación actínica y que no presentan grupos NCO ni grupos reactivos con NCO,

B5) eventualmente catalizadores, y

B6) eventualmente coadyuvantes y aditivos

B7) eventualmente productos de las reacciones de los componentes B1) a B6) entre sí.

25 6. Procedimiento para la fabricación del agente de recubrimiento según la reivindicación 5 mediante mezclado de los componentes B1) a B6).

7. Recubrimientos obtenibles a partir de agentes de recubrimiento según la reivindicación 5.

8. Sustratos recubiertos con recubrimientos según la reivindicación 7.