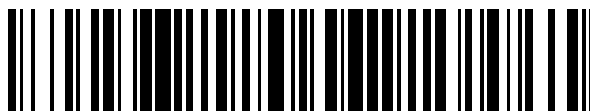


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 485 498**

51 Int. Cl.:

C08G 18/79 (2006.01)

C09D 167/07 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

C14C 11/00 (2006.01)

D06M 15/564 (2006.01)

C08K 5/1515 (2006.01)

C08K 5/19 (2006.01)

C08K 5/50 (2006.01)

C08L 67/07 (2006.01)

C08L 75/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2008 E 08862265 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2188320**

54 Título: **Formulaciones de curado doble con unos componentes que contienen grupos uretdiona**

30 Prioridad:

18.12.2007 DE 102007061012

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

13.08.2014

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**SPYROU, EMMANOUIL y
LOESCH, HOLGER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 485 498 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

Formulaciones de curado doble con unos componentes que contienen grupos uretdiona

- 5 El presente invento se refiere a nuevas formulaciones endurecibles térmicamente y con una radiación actínica, llamadas formulaciones de curado doble (en inglés Dual Cure). Además, el presente invento se refiere a la utilización de las nuevas formulaciones endurecibles térmicamente y con una radiación actínica, para la producción de barnices pigmentados y exentos de pigmentos, así como de pegamentos y materiales de estanqueidad
- 10 Unas formulaciones endurecibles con una radiación actínica son conocidas.
- 15 Unos prepolímeros insaturados etilénicamente se describen p.ej. en la cita P.K.T. Oldring (compilador de edición), "Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulations for Coatings, Inks and Paints" (Química y tecnología de las formulaciones de curado endurecibles por radiaciones UV y EB para revestimientos, tintas de impresión y pinturas", tomo II. SITA Technonology, Londres 1991, constituidas por ejemplo sobre la base de epoxiacrilatos (páginas 31 hasta 68), acrilatos de uretano (páginas 73 hasta 123) y acrilatos de melamina (páginas 208 hasta 214). También en la bibliografía de patentes, tales formulaciones encuentran mención frecuentemente, a modo de ejemplo se han de mencionar el documento de patente japonesa JP 62110779 y el documento de patente europea EP 947 565.
- 20 El revestimiento de sustratos metálicos constituye un problema especial para unas formulaciones endurecibles por radiaciones, puesto que a causa de unos procesos de contracción se puede llegar a una pérdida de la adhesión. Por lo tanto, para tales sustratos se emplean frecuentemente unos agentes mediadores de adhesión que contienen ácido fosfórico. Ejemplos de ellos se encuentran en el documento de patente de los EE.UU. US 5.128.387 (revestimiento de latas de cerveza) y en el documento JP 2001172554 (revestimiento de diversas latas).
- 25 Tal como es sabido, los epoxiacrilatos muestran una sobresaliente adhesión así como una buena protección contra la corrosión sobre sustratos metálicos. Una desventaja de tales revestimientos es, no obstante, la escasa deformabilidad después del endurecimiento. Para algunas tecnologías de revestimiento, p.ej. para el revestimiento de bobinas (en inglés Coil-Coating), es decisiva la deformabilidad de las piezas revestidas sin la formación de fisuras en el revestimiento. Además de ello, tales revestimientos tienden al amarilleamiento debido a sus porciones aromáticas.
- 30 El documento de solicitud de patente internacional WO 03/022945 describe unos formulaciones de baja viscosidad, endurecibles por radiaciones, para sustratos metálicos constituidos sobre la base de resinas endurecibles por radiaciones, agentes diluyentes reactivos monofuncionales y agentes mediadores de adhesión de carácter ácido. Las resinas empleadas son en este caso unos usuales productos comerciales, obtenibles de diversos ofertantes.
- 35 También el documento EP 902 040 se refiere a unas formulaciones endurecibles por radiaciones. En éste se describen unos uretano-(met)acrilatos con ésteres monofuncionales de un ácido carboxílico insaturado, que han sido esterificados con alcoholes, que contienen un carbociclo o un heterociclo.
- 40 Los sistemas conocidos a partir del estado de la técnica muestran, no obstante, en muchos casos ciertas desventajas, en particular el endurecimiento de unos sustratos tridimensionales en las zonas de sombras es desde difícil hasta imposible de realizar.
- 45 Por lo tanto, desde hace algún tiempo se han propagado unos sistemas de curado doble, que junto al endurecimiento mediante radiaciones contienen todavía otros métodos de endurecimiento. Véanse p.ej. los documentos de solicitudes de patentes internacionales WO 2001/46286, WO200146285, WO2001/42329, WO2001/23453, WO2000/39183, los documentos EP1138710, EP1103572, EP1085065 y EP928800. En éstos se describe la reacción de unos componentes de agentes aglutinantes funcionalizados con isocianatos con unos componentes que tienen funciones hidroxilo, la cual conduce a una reticulación adicional.
- 50 Si en este caso se hacen reaccionar unos isocianatos libres, tal como p.ej. en el documento WO2001/46286, entonces esto da lugar a una formulación 2K (= de 2 componentes) con un limitado período de tiempo de vida útil.
- 55 Si, por el contrario, se utilizan unos isocianatos bloqueados externamente (véase p.ej. el documento WO2001/23453), entonces durante la reacción de endurecimiento se llega a una liberación de un agente de bloqueo al medio ambiente, que es indeseada por motivos ecológicos.
- 60 La utilización de unos isocianatos bloqueados internamente (unas uretdionas) en unos sistemas de curado doble se ha descrito en el documento WO 03/016376. Allí, la utilización de unos componentes que contienen uretdionas conduce a una adhesión intermedia mejorada, pero en los ejemplos expuestos ésta no tiene ninguna influencia sobre la dureza ni sobre la resistencia a los arañazos del revestimiento (véanse los Ejemplos 3, 4 y V2). En ningún ejemplo se reproduce el rendimiento del revestimiento solamente con un endurecimiento térmico, sin ningún endurecimiento por radiaciones (por lo tanto, una simulación de las zonas de sombras).
- 65

Una misión del presente invento consiste en desarrollar unas formulaciones endurecibles térmicamente y con una radiación actínica, las cuales, después de un endurecimiento térmico tanto con como también sin un endurecimiento previo por radiaciones, proporcionen un revestimiento, un pegamiento o una estanqueización, que satisfaga unos requisitos mínimos, y que esté, por lo tanto, exenta de pegajosidad, y que sea flexible y resistente a los agentes químicos. Además de ello, por motivos de protección del medio ambiente, esta formulación debe de estar exenta de agentes de bloqueo y debe de poderse endurecer por debajo de 160 °C, con el fin de entrar en cuestión también para unos sustratos sensibles térmicamente.

Sorprendentemente, se encontró que las formulaciones conformes al invento cumplen la misión establecida.

Son un objeto del presente invento unas formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones, que estén constituidas a base de

- A) por lo menos 5 % en peso de por lo menos un componente endurecible por radiaciones, pudiendo éste contener también grupos OH,
- B) de 10 a 90 % en peso de por lo menos un componente que contiene grupos uretdiona, conteniendo éste también grupos OH y/o unos grupos endurecibles por radiaciones,
- C) de 0,1 a 5 % en peso de por lo menos una sal de tetraalquil-amonio y/o una sal de fosfonio con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones de ácidos orgánicos o inorgánicos como ion de signo contrario,

y de 0,1 a 5 % en peso de por lo menos un catalizador concomitante, escogido entre

- C1) por lo menos un epóxido
- y/o
- C2) por lo menos un acetilacetato metálico.

Además de ello, éstos pueden contener por lo menos uno de los siguientes componentes, a solas o en mezclas:

- D) de 0,1 a 10 % en peso de por lo menos un agente mediador de la adhesión,
- E) de 0,2 a 10 % en peso de por lo menos un agente fotoiniciador
- F) de 0,1 a 10 % en peso de por lo menos un ácido,
- G) de 1 a 40 % en peso de unos oligómeros que contienen grupos hidroxilo y/o de unos polímeros y/o monómeros,
- H) de 0,01 a 50 % en peso de por lo menos un pigmento y/u otros aditivos,
- I) de 1 a 70 % en peso de por lo menos un disolvente.

Las formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones, conformes al invento, tienen la ventaja de que ellas, en el caso del endurecimiento conforme a las estipulaciones con una radiación actínica y energía térmica obtienen y conservan sus plenas propiedades en lo que respecta a la ausencia de pegajosidad, a la flexibilidad y a la estabilidad frente a los agentes químicos, pero cumplen sus requisitos mínimos también cuando ellas son endurecidas solo térmicamente. Estos requisitos mínimos son una ausencia de pegajosidad, una estabilidad frente a los agentes químicos de por lo menos 20 dobles carreras y una penetración de Erichsen de por lo menos 7 mm.

Un componente esencial de las formulaciones conformes al invento son las resinas endurecibles por radiaciones del componente A). En este caso se trata de unos sistemas conocidos por un experto en la especialidad. La producción de unas resinas, unos oligómeros y/o unos polímeros endurecibles por radiaciones, se ha descrito p.ej. en la obra "Radiation Curing in Polymer Science & Technology, Vol I: Fundamentals and Methods" (Curado por radiaciones en la ciencia y la tecnología de los polímeros, tomo I: fundamentos y métodos) de J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier Applied Science, Londres y Nueva York, 1993, capítulo 5, páginas 226 hasta 236, en la obra "Lackharze" (Resinas para barnices), D. Stoye, W. Freitag, editorial Hanser Viena, 1996, páginas 85, 94-98, 169 y 265, y en el documento EP 947 565.

Según sea la base de materias primas, las resinas del componente A) pueden ser, por ejemplo, unos epoxi-acrilatos, unos poliéster-acrilatos, unos poli(acrilato-acrilatos), y unos uretano-acrilatos y/o unos poliéster-uretano-acrilatos, a solas o en mezclas. En el caso de los uretano-acrilatos, éstos pueden estar constituidos p.ej. sobre la base de poliésteres o sino también sobre la base de poliéteres. También son conocidos los correspondientes metacrilatos. Otros grupos polimerizables son ciertos epóxidos y vinil-éteres. Éstos pueden estar combinados también con diversas resinas de base. También pueden estar contenidos grupos OH, en una cantidad de 1 - 500 mg de KOH/g.

Para el componente A) entran en cuestión también unos componentes líquidos, endurecibles por radiaciones, es decir los denominados diluyentes reactivos.

Unos diluyentes reactivos A) endurecibles por radiaciones y su producción se han descrito p.ej. en la mencionada obra "Radiation Curing in Polymer Science & Technology, Vol I: Fundamentals and Methods" de J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier Applied Science, Londres y Nueva York, 1993, capítulo 5, páginas 237 hasta 240. En este caso se trata por regla general de unas sustancias que contienen grupos acrilato o metacrilato, que son líquidas a la temperatura ambiente y que por consiguiente están en la situación de disminuir la viscosidad global de la formulación. Ejemplos de tales productos son en particular acrilato de isobornilo, metacrilato de hidroxipropilo, monoformalacrilato de trimetilolpropano, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de fenoxietilo, triacrilato de

5 trimetilenpropano, diacrilato de di(propilenglicol), diacrilato de tri(propilenglicol), diacrilato de hexanodiol, tetraacrilato de pentaeritritol, acrilato de laurilo, así como unas variantes propoxiladas o etoxiladas de estos diluyentes reactivos y/o unos diluyentes reactivos uretanizados tales como EBECRYL 1039 (de Cytec), y otros. Además, entran en cuestión también otros componentes líquidos, que están en la situación de reaccionar en las condiciones de la polimerización por radicales con p.ej. vinil-éteres o alil-éteres.

10 La proporción de A) en la formulación varía de 5 a 90 % en peso, de manera preferida de 10 a 50 % en peso, referida la formulación total. Se prefieren especialmente unos poli(éster-uretano-acrilatos). Ejemplos de ellos son VESTICOAT EP 110 IBOA (un producto comercial de la entidad Evonik Degussa GmbH, Deutschland, Coatings & Colorants, un poli(éster-uretano-acrilato difuncional) y EBECRYL 1256 (un producto comercial de Cytec). Se prefieren especialmente también unos diluyentes reactivos monofuncionales, en particular el acrilato de isobornilo y/o el monoformalacrilato de trimetilolpropano.

15 Unos poliisocianatos que contienen grupos uretdiona son bien conocidos y se han descrito, por ejemplo, en los documentos US 4 476 054, US 4 912 210, US 4 929 724 así como EP 0 417 603. Una recopilación amplia acerca de unos procedimientos relevantes industrialmente para la dimerización de isocianatos para formar uretdionas la proporciona la cita J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200. Por lo general, la conversión química de isocianatos en uretdionas se efectúa en presencia de unos catalizadores de dimerización solubles, tales como p.ej. dialquil-aminopiridinas, trialkil-fosfinas, triamidas de ácido fosforoso, derivados de triazol o imidazoles. La reacción
20 - llevada a cabo opcionalmente en el seno de un disolvente, pero de manera preferida en ausencia de disolventes - es detenida al haberse alcanzado un deseado grado de conversión mediante la adición de unos venenos de catalizadores. El isocianato monómero en exceso es separado seguidamente mediante una evaporación de recorrido corto. Si el catalizador es suficientemente volátil, la mezcla de reacción puede ser liberada con respecto del catalizador en el curso de la separación de los monómeros. En este caso se puede prescindir de la adición de unos
25 venenos de catalizadores. Fundamentalmente, para la producción de unos poliisocianatos que contienen grupos uretdiona se adecua una amplia gama de isocianatos. Conforme al invento se utilizan preferiblemente isoforona-diisocianato (IPDI), hexametileno-diisocianato (HDI), diisocianato-diciclohexilmetano (H₁₂MDI), 2-metil-pentano-diisocianato (MPDI), 2,2,4-trimetil-hexametileno-diisocianato / 2,4,4-trimetil-hexametileno-diisocianato (TMDI), norbornano-diisocianato (NBDI), metileno-difenil-diisocianato (MDI), toluidina-diisocianato (TDI) y tetrametil-xilileno-diisocianato (TMXDI). Se prefieren muy especialmente los IPDI, HDI y H₁₂MDI.

35 La conversión química de estos poliisocianatos que llevan grupos uretdiona, en el componente B) que tiene grupos uretdiona, comprende la reacción de los grupos NCO libres con unos monómeros o polímeros que contienen grupos hidroxilo, tales como p.ej. poliésteres, polioéteres, poliéteres, policaprolactamas, poliepóxidos, poli(éster-amidas), poliuretanos o di-, tri- y/o tetraalcoholes de bajo peso molecular como agentes de prolongación de cadenas, y eventualmente con unas monoaminas y/o unos monoalcoholes como agentes de rotura de cadenas, y ya se describió frecuentemente (véanse los documentos EP 0 669 353, EP 0 669 354, el documento de patente alemana DE 30 30 572, y los documentos EP 0 639 598 o EP 0 803 524). Se prefieren unos poliésteres y unos dialcoholes monómeros. Unos preferidos componentes que contienen grupos uretdiona (B) (agentes endurecedores), tienen un
40 contenido de NCO libre de menos que 5 % en peso y un contenido de grupos uretdiona de 1 a 25 % en peso (calculado como C₂N₂O₂, peso molecular 84). Aparte de los grupos uretdiona, el componente que contiene grupos uretdiona B) puede tener también unas estructuras de isocianurato, biuret, alofanato, uretano y/o urea. Unos ejemplos obtenibles comercialmente para tales componentes que contienen grupos uretdiona B) (agentes endurecedores) son VESTAGON BF 1320, VESTAGON BF 1540 y VESTAGON BF 9030 de Evonik Degussa GmbH.

45 El componente que tiene grupos uretdiona B) contiene también grupos OH y/o grupos endurecibles por radiaciones. Si se hacen reaccionar unos isocianatos que contienen grupos uretdiona, con un exceso de dioles, entonces a partir de esto resultan unos productos que contienen grupos uretdiona con un contenido de grupos OH. Si, por el contrario, en la misma reacción se emplean unas sustancias que llevan tanto unos grupos reactivos frente a isocianatos como también unas funcionalidades polimerizables por radicales (p.ej. el acrilato de hidroxietilo), entonces se obtiene un
50 producto que contiene grupos uretdiona, con unos adicionales grupos endurecibles por radiaciones.

55 La proporción del componente que contiene grupos uretdiona B) puede ser de 10 a 90 % en peso, de manera preferida de 20 a 50 % en peso, referida a la formulación total.

Como catalizadores que entran dentro de C) se emplean unas sales de tetraalkil-amonio y/o de fosfonio con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones de ácidos orgánicos o inorgánicos como ion de signo contrario. Ejemplos de ellos son:

60 Formiato de tetrametil-amonio, acetato de tetrametil-amonio, propionato de tetrametil-amonio, butirato de tetrametil-amonio, benzoato de tetrametil-amonio, formiato de tetraetil-amonio, acetato de tetraetil-amonio, propionato de tetraetil-amonio, butirato de tetraetil-amonio, benzoato de tetraetil-amonio, formiato de tetrapropil-amonio, acetato de tetrapropil-amonio, propionato de tetrapropil-amonio, butirato de tetrapropil-amonio, benzoato de tetrapropil-amonio, formiato de tetrabutil-amonio, acetato de tetrabutil-amonio, propionato de tetrabutil-amonio, butirato de tetrabutil-amonio y benzoato de tetrabutil-amonio, y acetato de tetrabutil-fosfonio, formiato de tetrabutil-fosfonio y acetato de
65 etil-trifenil-fosfonio, benzotriazolato de tetrabutil-fosfonio, fenolato de tetrafenil-fosfonio y decanoato de trihexil-

5 tetradecil-fosfonio, hidróxido de metil-tributil-amonio, hidróxido de metil-trietil-amonio, hidróxido de tetrametil-amonio, hidróxido de tetraetil-amonio, hidróxido de tetrapropil-amonio, hidróxido de tetrabutil-amonio, hidróxido de tetrapentil-amonio, hidróxido de tetrahexil-amonio, hidróxido de tetraoctil-amonio, hidróxido de tetradecil-amonio, hidróxido de tetradecil-trihexil-amonio, hidróxido de tetraoctadecil-amonio, hidróxido de bencil-trimetil-amonio, hidróxido de bencil-trietil-amonio, hidróxido de trimetil-fenil-amonio, hidróxido de trietil-metil-amonio, hidróxido de trimetil-vinil-amonio, metanolato de metil-tributil-amonio, metanolato de metil-trietil-amonio, metanolato de tetrametil-amonio, metanolato de tetraetil-amonio, metanolato de tetrapropil-amonio, metanolato de tetrabutil-amonio, metanolato de tetrapentil-amonio, metanolato de tetrahexil-amonio, metanolato de tetraoctil-amonio, metanolato de tetradecil-amonio, metanolato de tetradecil-trihexil-amonio, metanolato de tetraoctadecil-amonio, metanolato de bencil-trimetil-amonio, metanolato de bencil-trietil-amonio, metanolato de trimetil-fenil-amonio, metanolato de trietil-metil-amonio, metanolato de trimetil-vinil-amonio, etanolato de metil-tributil-amonio, etanolato de metil-trietil-amonio, etanolato de tetrametil-amonio, etanolato de tetraetil-amonio, etanolato de tetrapropil-amonio, etanolato de tetrabutil-amonio, etanolato de tetrapentil-amonio, etanolato de tetrahexil-amonio, etanolato de tetraoctil-amonio, etanolato de tetradecil-amonio, etanolato de tetradecil-trihexil-amonio, etanolato de tetraoctadecil-amonio, etanolato de bencil-trimetil-amonio, etanolato de bencil-trietil-amonio, etanolato de trimetil-fenil-amonio, etanolato de trietil-metil-amonio, etanolato de trimetil-vinil-amonio, bencilato de metil-tributil-amonio, bencilato de metil-trietil-amonio, bencilato de tetrametil-amonio, bencilato de tetraetil-amonio, bencilato de tetrapropil-amonio, bencilato de tetrabutil-amonio, bencilato de tetrapentil-amonio, bencilato de tetrahexil-amonio, bencilato de tetraoctil-amonio, bencilato de tetradecil-amonio, bencilato de tetradecil-trihexil-amonio, bencilato de tetraoctadecil-amonio, bencilato de bencil-trimetil-amonio, bencilato de bencil-trietil-amonio, bencilato de trimetil-fenil-amonio, bencilato de trietil-metil-amonio, bencilato de trimetil-vinil-amonio, fluoruro de tetrametil-amonio, fluoruro de tetraetil-amonio, fluoruro de tetrabutil-amonio, fluoruro de tetraoctil-amonio, fluoruro de bencil-trimetil-amonio, hidróxido de tetrabutil-fosfonio, fluoruro de tetrabutil-fosfonio, cloruro de tetrabutil-amonio, bromuro de tetrabutil-amonio, yoduro de tetrabutil-amonio, cloruro de tetraetil-amonio, bromuro de tetraetil-amonio, yoduro de tetraetil-amonio, cloruro de tetrametil-amonio, bromuro de tetrametil-amonio, yoduro de tetrametil-amonio, cloruro de bencil-trimetil-amonio, cloruro de bencil-trietil-amonio, cloruro de bencil-tripropil-amonio, cloruro de bencil-tributil-amonio, cloruro de metil-tributil-amonio, cloruro de metil-tripropil-amonio, cloruro de metil-trietil-amonio, cloruro de metil-trifenil-amonio, cloruro de fenil-trimetil-amonio, bromuro de bencil-trimetil-amonio, bromuro de bencil-trietil-amonio, bromuro de bencil-tripropil-amonio, bromuro de bencil-tributil-amonio, bromuro de metil-tributil-amonio, bromuro de metil-tripropil-amonio, bromuro de metil-trietil-amonio, bromuro de metil-trifenil-amonio, bromuro de fenil-trimetil-amonio, yoduro de bencil-trimetil-amonio, yoduro de bencil-trietil-amonio, yoduro de bencil-tripropil-amonio, yoduro de bencil-tributil-amonio, yoduro de metil-tributil-amonio, yoduro de metil-tripropil-amonio, yoduro de metil-trietil-amonio, yoduro de metil-trifenil-amonio y yoduro de fenil-trimetil-amonio, hidróxido de metil-tributil-amonio, hidróxido de metil-trietil-amonio, hidróxido de tetrametil-amonio, hidróxido de tetraetil-amonio, hidróxido de tetrapropil-amonio, hidróxido de tetrabutil-amonio, hidróxido de tetrapentil-amonio, hidróxido de tetrahexil-amonio, hidróxido de tetraoctil-amonio, hidróxido de tetradecil-amonio, hidróxido de tetradecil-trihexil-amonio, hidróxido de tetraoctadecil-amonio, hidróxido de bencil-trimetil-amonio, hidróxido de bencil-trietil-amonio, hidróxido de trimetil-fenil-amonio, hidróxido de trietil-metil-amonio, hidróxido de trimetil-vinil-amonio, fluoruro de tetrametil-amonio, fluoruro de tetraetil-amonio, fluoruro de tetrabutil-amonio, fluoruro de tetraoctil-amonio y fluoruro de bencil-trimetil-amonio. Estos catalizadores pueden ser añadidos a solas o en mezclas. Ellos pueden ser también encapsulados o combinados con polímeros. De manera preferida, se utilizan el benzoato de tetraetil-amonio y el hidróxido de tetrabutil-amonio.

45 La proporción de los catalizadores C) puede ser de 0,1 a 5 % en peso, de manera preferida de 0,3 a 2 %, referida a la formulación total.

50 Como catalizadores concomitantes C1) se emplean ciertos epóxidos. En este caso entran en cuestión p.ej. éteres glicidílicos y ésteres glicidílicos, epóxidos alifáticos, éteres diglicidílicos constituidos sobre la base de bisfenol A y metacrilatos de glicidilo. Ejemplos de tales epóxidos son isocianurato de triglicidilo (TGIC, nombre comercial ARALDITE 810, de Huntsman), mezclas de ésteres diglicidílicos de ácido tereftálico y ésteres triglicidílicos de ácido trimelítico (nombre comercial ARALDITE PT 910 y 912, de Huntsman), ésteres glicidílicos del ácido versático (nombre comercial KARDURA E10, de Shell), 3',4'-epoxiciclohexano-carboxilato de 3,4-epoxiciclohexil-metilo (ECC), éteres diglicidílicos constituidos sobre la base de bisfenol A (nombre comercial EPIKOTE 828, de Shell), etil-hexil-glicidil-éter, butil-glicidil-éter, pentaeritritol-tetraglicidil-éter (nombre comercial POLYPOX R 16, de UPPC AG) así como otros tipos de Polypox con grupos epoxi libres. También se pueden emplear unas mezclas. De manera preferida se utilizan ARALDITE PT 910 y 912.

60 Como catalizadores concomitantes C2) entran en cuestión además de ello unos acetilacetatos metálicos. Ejemplos de éstos son el acetilacetato de zinc, el acetilacetato de litio y el acetilacetato de estaño, a solas o en mezclas. De manera preferida, se emplea el acetilacetato de zinc.

La proporción de los catalizadores concomitantes C1) y/o C2) puede ser de 0,1 a 5 % en peso, de manera preferida de 0,3 a 2 % en peso, referida a la formulación total.

65 Opcionalmente, las formulaciones conformes al invento pueden contener unos agentes mediadores de adhesión D). Por regla general, los agentes mediadores de adhesión para unas formulaciones endurecibles por radiaciones para

substratos metálicos, se componen de un ácido fosfórico y/o un ácido fosfónico y/o de sus productos de reacción (p.ej. ésteres) con acrilatos funcionalizados. Mientras que los grupos de ácidos fosfóricos libres son responsables de la adhesión directa sobre el metal, los grupos acrilato procuran una unión con la matriz de revestimiento. Tales productos son descritos, por ejemplo, en los documentos WO 01/98413, JP 08231564 y JP 06313127, cuya divulgación se incluye en la presente por su referencia.

Unos típicos productos comerciales son EBECRYL 168, 169 y 170 de Cytec, ALDITOL Vxl 6219 de VIANOVA, CD 9050 y CD 9052 de Sartomer, SIPOMER PAM-100, SIPOMER PAM-200 y SIPOMER PAM-300 de Rhodia y GENORAD 40 de Rahn.

La proporción de D) en la formulación es de 0,1 a 10 % en peso, de manera preferida de 1 a 5 % en peso, referida a la formulación total, en el caso de que éste esté presente.

Asimismo, en las formulaciones conformes al invento pueden estar contenidos unos agentes fotoiniciadores E). Unos agentes fotoiniciadores adecuados y su preparación se han descrito p.ej. en la obra "Radiation Curing in Polymer Science & Technology, Vol II: Photoinitiating Systems" (Curado por radiaciones en la ciencia y la tecnología de polímeros, tomo II: sistemas fotoiniciadores) de J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier Applied Science, Londres y Nueva York, 1993. Frecuentemente, en este caso se trata de unas α -hidroxicetonas o respectivamente de unos derivados de éstas. Los agentes fotoiniciadores, en caso de estén presentes, pueden estar contenidos en unas proporciones de 0,2 a 10 % en peso, referidas a la formulación total. Unos agentes fotoiniciadores adecuados son obtenibles bajo los nombres comerciales LUCERIN (de BASF), IRGACURE y DAROCUR (de Ciba).

Unos ácidos que son mencionados dentro de F), son todas las sustancias, sólidas o líquidas, orgánicas o inorgánicas, monoméricas o poliméricas, que poseen las propiedades de un ácido de Brönstedt o de Lewis. Como ejemplos se mencionarán: ácido sulfúrico, ácido acético, ácido benzoico, ácido malónico, ácido tereftálico, ácido ftálico, pero también unos copoliésteres o unas copoliamidas con un índice de acidez de por lo menos 20.

Tales ácidos F), en caso de estén presentes, pueden estar contenidos en unas proporciones de 0,1 a 10 % en peso, referidas a la formulación total.

En el caso de los oligómeros o polímeros G) que contienen grupos hidroxilo, se prefieren unos poliésteres, poliéteres, poliacrilatos, poliuretanos y/o policarbonatos con un índice de OH de 20 a 500 (en mg de KOH/gramo) y una masa molar media de 250 a 6.000 g/mol. Estos polímeros pueden ser amorfos o parcialmente cristalinos. De manera especialmente preferida, se emplean unos poliésteres que contienen grupos hidroxilo con un índice de OH de 20 a 150 y con un peso molecular medio de 500 a 6.000 g/mol. Por supuesto que también se pueden emplear unas mezclas de tales polímeros.

Como un polímero G) se emplean de manera preferida unos poliésteres. Los ácidos carboxílicos preferidos para la preparación de estos poliésteres pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica, y eventualmente pueden estar sustituidos con átomos de halógenos y/o ser insaturados. Como ejemplos de ello se mencionarán: los ácidos succínico, adípico, subérico, azelaico, sebácico, ftálico, tereftálico, isoftálico, trimelítico, piromelítico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico, hexahidrotereftálico, di- y tetracloroftálico, endometilentetrahidroftálico, glutárico, maleico y fumárico o respectivamente – siempre y cuando que éstos sean accesibles - sus anhidridos, el éster dimetilico del ácido tereftálico, el éster bis-glicólico del ácido tereftálico, por lo demás unos ácidos monocarboxílicos cíclicos, tales como ácido benzoico, ácido p-terc.-butil-benzoico o ácido hexahidrobenzoico.

Como alcoholes plurivalentes, entran en cuestión p.ej. etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,4- y 2,3-butilenglicol, di-(β -hidroxi-etil)-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodiol, bis-(1,4-hidroxi-metil)-propano, 2-metil-propanodiol-1,3, 2-metil-pentanodiol-1,5, 2,2,4(2,4,4)-trimetil-hexanodiol-1,6, glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, hexanotriol-1,2,6, butanotriol-1,2,4, isocianurato de tris-(β -hidroxi-etilo), pentaeritritol, manitol y sorbitol, así como di(etilenglicol), tri(etilenglicol), tetra(etilenglicol), di(propilenglicol), un poli(propilenglicol), un poli(butilenglicol), xililenglicol y el éster neopentilglicólico del ácido hidroxi-piválico, para la preparación del poliéster G).

También unos mono- y poliésteres a base de lactonas, p.ej. la ϵ -caprolactona, o unos ácidos hidroxi-carboxílicos, p.ej. el ácido hidroxi-piválico, el ácido ϵ -hidroxi-decanoico, el ácido ϵ -hidroxi-caproico o el ácido tioglicólico se pueden emplear como sustancias de partida para la preparación de los polímeros G). Unos poliésteres a base de los ácidos policarboxílicos arriba mencionados (en la página correspondiente a la 6 del texto alemán) o respectivamente sus derivados y polifenoles, la hidroquinona, el bisfenol-A, el 4,4'-dihidroxi-bifenilo o la bis-(4-hidroxi-fenil)-sulfona; unos poliésteres del ácido carbónico, que son obtenibles de un modo conocido a partir de hidroquinona, difenilolpropano, p-xililenglicol, etilenglicol, butanodiol o hexanodiol-1,6 y otros polioles mediante unas usuales reacciones de condensación, p.ej. con fosgeno o el carbonato de dietilo o respectivamente de difenilo, o que son obtenibles mediante una polimerización de un modo conocido a partir de unos carbonatos cíclicos, tales como el carbonato de glicol o el carbonato de vinilideno; unos poliésteres del ácido silícico, unos poliésteres del ácido fosfórico, p.ej. a base de un ácido metano-, etano-, β -cloroetano- o estireno-fosfórico o de sus derivados, tales como p.ej. unos cloruros de ácido fosfórico o unos ésteres de ácido fosfórico, y unos polialcoholes o unos polifenoles del tipo

más arriba mencionado; unos poliésteres del ácido bórico; unos polisiloxanos, tales como p.ej. los productos que son obtenibles mediante una hidrólisis de dialquil-diclorosilanos con agua, y un subsiguiente tratamiento con unos polialcoholes, los productos que son obtenibles mediante una reacción por adición de dihidruros de polisiloxanos con unas olefinas, tales como el alcohol alílico o el ácido acrílico, se adecuan como sustancias de partida para la preparación del polímero G).

Unos preferidos poliésteres G) son también los productos de reacción de unos poli(ácidos carboxílicos) y unos compuestos glicidílicos, tales como los que se describen p.ej. en el documento de publicación para información de solicitud de patente alemana DE-OS 24 10 513.

Ejemplos de compuestos glicidílicos, que se pueden utilizar, son unos ésteres del 2,3-epoxi-1-propanol con unos ácidos monobásicos, que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, tales como palmitato de glicidilo, laurato de glicidilo y estearato de glicidilo, unos óxidos de alquileo con 4 hasta 18 átomos de carbono, tales como óxido de butileno y unos éteres glicidílicos, tales como octil-glicidil-éteres.

Los poliésteres G) se pueden preparar de un modo en sí conocido mediante una condensación en una atmósfera de un gas inerte a unas temperaturas de 100 a 260 °C, de manera preferida de 130 a 220 °C, en la masa fundida o en un modo de funcionamiento azeotrópico, tal como se ha descrito p.ej. en las obras *Methoden der Organischen Chemie [Métodos de la química orgánica]*, (Houben-Weyl); tomo 14/2, páginas 1 hasta 5, 21 hasta 23, 40 hasta 44, editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1963, o C.R. Martens, *Alkyd Resins [Resinas alquídicas]*, páginas 51 hasta 59, Reinhold Plastics App. Series, Reinhold Publishing Comp., Nueva York, 1961.

Como polímeros G) entran en consideración además unos poliéteres y policarbonatos con funciones hidroxilo. Unos poliéteres preferidos se pueden preparar p.ej. mediante una reacción de poliadición de unos epóxidos, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de trimetileno, 3,3-bis-(cloro-metil)oxabicyclobutano, tetrahidrofurano, óxido de estireno o el éter bis-(2,5)-epoxi-propílico del difenilolpropano, mediante una polimerización catiónica en presencia de ácidos de Lewis, tales como p.ej. trifluoruro de boro, o mediante una polimerización aniónica con hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos o mediante una reacción por adición de estos epóxidos, eventualmente en una mezcla entre ellos o consecutivamente, con unos componentes de partida que tienen átomos de hidrógeno reactivos, tales como unos alcoholes y/o unas aminas, y/o agua, en particular etilenglicol, un poli(propilenglicol)-(1,3) o -(1,2), pentametilenglicol, hexanodiol, decametilenglicol, trimetilolpropano, glicerol, anilina, amoníaco, etanolamina, etilendiamina, di-(β-hidroxi-propil)-metil-amina, así como unos fenoles hidroxialquilados, tales como p.ej. el di-(β-hidroxi-etoxi)-resorcinol.

Unos polímeros G) mencionados a modo de ejemplo, que tienen grupos carbonato, es decir, unos policarbonatos, se pueden obtener tal como es sabido por reacción de unos alcoholes divalentes o trivalentes que tienen un intervalo de pesos moleculares de 62 a 300 g/mol con unos carbonatos de diarilo, tales como p.ej. carbonato de difenilo, fosgeno, o de manera preferida unos carbonatos cíclicos, tales como p.ej. carbonato de trimetileno o carbonato de 2,2-dimetil-trimetileno (NPC) o unas mezclas de tales carbonatos cíclicos. Unos carbonato-dioles especialmente preferidos son aquéllos que se pueden preparar a partir de los mencionados alcoholes bivalentes como moléculas iniciadoras y del NPC mediando apertura del anillo.

Como polímeros G) se adecuan también p.ej. los/las politioéteres, poliacetales, poliepóxidos, poli(éster-amidas) o poliuretanos en sí conocidos/as en la química de los poliuretanos, que tienen el intervalo de pesos moleculares de 250 a 8.500 g/mol, los cuales contienen unos grupos hidroxilo reactivos frente a grupos isocianatos.

Por supuesto, que también se pueden utilizar unas mezclas de los polímeros G) previamente mencionados.

Como alcoholes G) monómeros se adecuan unos mono-, di- y/o polioles con un peso molecular de por lo menos 32 g/mol.

Por ejemplo, en el caso de los monoalcoholes se trata de metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isómeros, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metil-ciclohexanoles isómeros así como el hidroximetil-ciclohexano.

En el caso de los dioles se trata, por ejemplo, de etilenglicol, tri(etilenglicol), butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, 3-metil-pentanodiol-1,5, neopentilglicol, 2,2,4(2,4,4)-trimetil-hexanodiol, así como el éster neopentilglicólico del ácido hidroxipiválico.

En el caso de los trioles se trata, por ejemplo, de trimetilol-propano, di(trimetilol)-propano, trimetilol-etano, hexanotriol-1,2,6, butanotriol-1,2,4, isocianurato de tris(β-hidroxi-etilo), pentaeritritol, manitol o sorbitol.

La proporción de G), referida la formulación total, puede estar situada entre 0,1 y 40 % en peso, en caso de éste esté presente.

Unos adecuados pigmentos H) para las formulaciones endurecibles por radiaciones de acuerdo con el presente invento se describen p.ej. en la obra "Radiation Curing in Polymer Science & Technology, Vol IV: Practical Aspects and Application" (Curado por radiaciones en la ciencia y la tecnología de polímeros, tomo IV: aspectos prácticos y utilización) de J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier Applied Science, Londres y Nueva York, 1993, capítulo 5, páginas 87 hasta 105, y pueden estar contenidos en unas proporciones de 1 a 40 % en peso. Ejemplos de unos pigmentos protectores contra la corrosión se encuentran p.ej. en la obra Pigment + Füllstoff Tabellen [Tablas acerca de pigmentos + materiales de carga], O. Lückert, editorial Vincentz Hannover, 6ª edición de 2002. A modo de ejemplo se mencionarán: SHIELDEX C 303 (de Grace Davison) y HALOX Coil X 100, HALOX Coil X 200 y HALOX CW 491 (de Erbslöh), HEUCOPHOS SAPP o también ZPA (de Heubach), K-White TC 720 (de Tayca) y HOMBICOR (de Sachtleben). Naturalmente que también entran en consideración unas sales inorgánicas sencillas, tales como p.ej. el fosfato de zinc o también unos pigmentos conferidores de color. La proporción de tales pigmentos varía de 1 a 50 % en peso, referida a la formulación total, en caso de que éstos estén presentes.

Los otros aditivos H) para las formulaciones endurecibles por radiaciones existen en diversas composiciones y para diversas finalidades, p.ej. agentes de igualación, agentes de mateado, agentes de desgasificación, colorantes y otros.

Algunos de ellos se describen en el folleto "SELECTED DEGUSSA PRODUCTS FOR RADIATION CURING AND PRINTING INKS" [Productos selectos de DEGUSSA para el curado por radiaciones y para tintas de impresión], publicado por la Tego Coating & Ink Additives, Essen, Alemania, 2003. La proporción de tales aditivos varía de 0,01 a 5 % en peso, referida a la formulación total, en caso de que éstos estén presentes.

Como disolventes I) entran en cuestión todos los líquidos orgánicos e inorgánicos que son inertes en las condiciones de reacción. Como ejemplos se han de mencionar acetona, acetato de etilo, acetato de butilo, xileno, Solvesso 100, Solvesso 150, acetato de metoxipropilo y un éster dibásico y agua.

La proporción de los disolventes es de 1-70 % en peso, referida a la formulación total, en el caso de que éstos estén presentes.

La homogeneización de todos los componentes para la preparación de la composición conforme al invento se puede efectuar en unos equipos adecuados, tales como p.ej. unos recipientes con sistema de agitación calentables, unos amasadores o también unas extrusoras, no debiéndose de sobrepasar unos límites superiores de la temperatura de 120 a 130 °C. La masa bien mezclada se aplica sobre el sustrato mediante un método de aplicación adecuado (p.ej. con rodillos, atomización, inyección o inmersión). Después de la aplicación, las piezas revestidas son colocadas para el endurecimiento en presencia de unos agentes fotoiniciadores bajo una lámpara de rayos UV (con o sin un gas protector) o sin agentes fotoiniciadores bajo un dispositivo endurecedor con rayos de electrones, y después de esto, ellas son calentadas durante 4 hasta 60 minutos a una temperatura de 60 a 220 °C, de manera preferida durante 6 hasta 30 minutos a 80 hasta 160 °C. Fundamentalmente, también es concebible el orden de sucesión inverso del endurecimiento.

Como ensayo comparativo se lleva a cabo el mismo endurecimiento térmico sin ningún precedente endurecimiento por radiaciones.

El endurecimiento con rayos UV y unas lámparas de rayos UV se describen p.ej. en la mencionada obra "Radiation Curing in Polymer Science & Technology, Vol I: Fundamentals and Methods" de J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier Applied Science, Londres y Nueva York, 1993, capítulo 8, páginas 453 hasta 503.

El endurecimiento con rayos de electrones y los dispositivos endurecedores con rayos de electrones se describen p.ej. en la mencionada obra "Radiation Curing in Polymer Science & Technology, Vol I: Fundamentals and Methods" de J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Elsevier Applied Science, Londres y Nueva York, 1993, capítulo 4, páginas 193 hasta 225, y en el capítulo 9, páginas 503 hasta 555.

Otro objeto del presente invento es la utilización de las formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones, conformes al invento, para la producción de unos revestimientos con barnices líquidos y pulverulentos sobre sustratos de metales, materiales sintéticos, vidrios, maderas o cueros, u otros sustratos resistentes al calor. También es un objeto del invento la utilización de las formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones, conformes al invento, como unas composiciones de pegamentos para efectuar pegamientos de sustratos de metales, materiales sintéticos, vidrios, maderas, materiales textiles o cueros, o de otros sustratos resistentes al calor.

Asimismo son un objeto del invento unas composiciones para el revestimiento de metales, en particular para carrocerías de vehículos automóviles, motocicletas y bicicletas, piezas y partes de edificios y aparatos domésticos, unas composiciones para el revestimiento de maderas, unas composiciones para el revestimiento de vidrios, unas composiciones para el revestimiento de materiales textiles, unas composiciones para el revestimiento de cueros y unas composiciones para el revestimiento de materiales sintéticos.

El revestimiento o bien se puede utilizar a solas, o puede ser una capa de una estructura de múltiples capas. Él puede ser aplicado, por ejemplo, como un cebador, como una capa intermedia o como un barniz cubriente o transparente. Las capas que están situadas por encima o por debajo del revestimiento pueden ser endurecidas o bien convencionalmente de manera térmica, o sino también por radiación.

Seguidamente se ilustra más detalladamente el presente invento con ayuda de unos Ejemplos. Unas formas alternativas de realización del presente invento son obtenibles de una manera análoga.

Ejemplos:

Sustancias de partida	Descripción del producto, fabricante
IPDI	un isoforona-diisocianato, de Evonik Degussa GmbH, Coatings & Colorants
IPDI-uretdiona	una uretdiona constituida sobre la base de IPDI, de Evonik Degussa GmbH, Coatings & Colorants, contenido de NCO libre 17,2 %, NCO total 36 %
Dynapol R 110	una resina endurecible por radiaciones (un uretano-acrilato) en acrilato de isobornilo al 25 %, de Evonik Degussa GmbH, Coatings & Colorants (A)
VESTAGON EP BF 9030	un agente endurecedor, contenido de uretdiona: 11,5 - 13,0 %, punto de fusión: 74-75 °C, T _G : 40 - 50 °C, de Evonik Degussa GmbH, Coatings & Colorants (B)
HEA	acrilato de hidroxietilo, de Evonik Degussa GmbH
LAROMER 8887	monoformalacrilato de trimetilolpropano, de BASF, diluyente reactivo monofuncional (A)
IRGACURE 184	agente fotoiniciador, de Ciba (E)
ARALDITE PT 912	catalizador concomitante, éster glicídico, de Huntsman (C1)
Acetilacetato de zinc	catalizador concomitante, de Aldrich (C2)
TEAB	benzoato de tetraetil-amonio, de RSA Corp. (C)
DBTL	dilaurato de dibutil-estaño, catalizador, de Aldrich

A) Preparación de la resina endurecible por radiaciones

A1) Preparación de un poliéster

El ácido adípico (292 g) y el butanodiol (295 g) se funden en un matraz con una capacidad de 2 l provisto de un suplemento de destilación en una corriente de nitrógeno. Al haberse alcanzado una temperatura de 160 °C, el agua comienza a separarse por destilación. En el transcurso de una hora, la temperatura se aumenta de manera sucesiva hasta 220 °C. Después de otras cuatro horas a esta temperatura, se decelera la separación de agua. 200 mg de FASCAT 4102 (un catalizador de transesterificación de la entidad Arkema) se introducen con agitación y se continúa trabajando en vacío, el cual es adaptado en el transcurso de la reacción de tal manera que siga resultando un material destilado. Después de haberse alcanzado un índice de hidroxilo de 250 mg de KOH/g (método DIN 53240-2) y un índice de acidez de 0,6 mg de KOH/g (método DIN EN ISO 2114) se desconecta el equipo. Viscosidad (a 80 °C): 41 mPas.

A2) Acrilación de A1

A 222 g de IPDI se les añaden 139 g de HEA y 224 g del poliéster A1. Después de la adición de 0,7 g de IONOL CP y de 0,1 g de DBTL, se calienta mediando agitación a 60 °C y luego se agita durante 5 h a esta temperatura. El índice de NCO ha disminuido después de esto a < 0,1 %.

B) Preparación del componente que contiene uretdiona

408 g de IPDI uretdiona (índice de NCO libre 17,2 %) se disuelven en 500 ml de acetato de etilo y se mezclan con 72 g de hexanodiol y 71 g de HEA. Después de la adición de 0,3 g de Ionol CP y de 0,1 g de DBTL se calienta a 60 °C y después de 5 h se enfría. El contenido de NCO libre ha disminuido hasta < 0,1 %. El disolvente se elimina en el evaporador rotatorio, y resulta un material sólido cristalino de color blanco.

C) Formulaciones

Todos los datos en % en peso se refieren al peso total de la formulación

Ensayo/componente	1	2*	3	4*	5
Dynapol R 110 (A)			32	33	32
VESTAGON BF 9030 (B)			33	33	33
Resina endurecible por radiaciones (A)	30	30			
LAROMER 8887 (A)	40	42	33	34	33
Componente con uretdiona (B)	20	20			
IRGACURE 184 (E)	8	8	-		
TEAB (C)	1	-	1		1
Acetilacetato de zinc (C2)					1
ARALDITE PT 912 (C1)	1	-	1		

* Ejemplos comparativos que no son conformes al invento

D) Resultados**Prescripción general de preparación para la formulación y el endurecimiento de resinas endurecibles por radiaciones UV**

Todos los componentes de la formulación se reúnen y se agitan durante 20 min mediante un agitador magnético.

La formulación apta para el uso se aplica con una espátula sobre unas chapas de acero (chapas Bonder 1303) en un espesor de capa de 20-25 µm, y en los casos de 1 y 2* se endurece a continuación bajo una lámpara de rayos UV (3 m/min, Minicure, lámpara de vapor de mercurio, de 80 W/cm, de Technigraf). En los casos 3 y 4 se efectúa el endurecimiento bajo rayos de electrones (ESH, 10 Mrad, aparato de la entidad ESI), puesto que no está contenido ningún agente fotoiniciador.

Después de esto, en todos los casos se efectúa el endurecimiento térmico en un horno de aire circulante a 150 °C (durante 30 min). En el caso b), el endurecimiento térmico se efectúa sin ningún previo endurecimiento por radiaciones.

Ensayo 1	1a) UV + 30 min a 150 °C	1b) 30 min a 150 °C
Penetración Erichsen [mm]	8,5	9,0
Impacto de bola (dir./inv.) [inch x lbs]	> 80 / > 80	60/40
Ensayo con MEK [dobles carreras]	> 100	38
ausencia de pegajosidad	sí	Sí

MEK = metil-etil-cetona

Ensayo 2*	2a) UV + 30 min a 150 °C	2b) 30 min a 150 °C
Penetración Erichsen [mm]	9,0	9,0
Impacto de bola (dir./inv.) [inch x lbs]	30 / < 10	20/ < 10
Ensayo con MEK [dobles carreras]	57	2
ausencia de pegajosidad	sí	no

* Ejemplos comparativos que no son conformes al invento

Ensayo 3	3a) ESH + 30 min a 150 °C	3b) 30 min a 150 °C
Penetración Erichsen [mm]	9,5	10,0
Impacto de bola (dir./inv.) [inch x lbs]	> 80 / > 80	> 80 / > 80
Ensayo con MEK [dobles carreras]	> 100	23
ausencia de pegajosidad	sí	sí

Ensayo 4*	4a) UV + 30 min a 150 °C	4b) 30 min a 150 °C
Penetración Erichsen [mm]	10,0	9,0
Impacto de bola (dir./inv.) [inch x lbs]	50 / < 10	50/ < 10
Ensayo con MEK [dobles carreras]	70	1
ausencia de pegajosidad	sí	no

* Ejemplos comparativos que no son conformes al invento

Ensayo 5	5a) ESH + 30 min a 150 °C	5b) 30 min a 150 °C
Penetración Erichsen [mm]	10,0	10,0
Impacto de bola (dir./inv.) [inch x lbs]	> 80 / > 80	> 80 / > 80
Ensayo con MEK [dobles carreras]	> 100	34
ausencia de pegajosidad	sí	sí

La penetración Erichsen se mide según la norma DIN 53156, y el impacto de bola según la norma ASTM D 2794-93

1 inch x lbs = 0,0115 m x kg

Las formulaciones conformes al invento son superiores a las formulaciones que no son conformes al invento en todos los datos de los barnices. Sobre todo, la formulación conforme al invento, después de un endurecimiento térmico muestra un grado mínimo de propiedades de barnices, también sin ningún previo endurecimiento por radiaciones: ausencia de pegajosidad, flexibilidad (penetración Erichsen > 7 mm) y estabilidad frente a agentes químicos (ensayo con MEK > 20 dobles carreras).

REIVINDICACIONES

1. Formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones constituidas a base de
- 5 A) por lo menos 5 % en peso de por lo menos un componente endurecible por radiaciones, pudiendo éste contener también grupos OH,
- B) de 10 a 90 % en peso de por lo menos un componente que contiene grupos uretdiona, conteniendo éste también grupos OH y/o unos grupos endurecibles por radiaciones,
- 10 C) de 0,1 a 5 % en peso de por lo menos una sal de tetraalquil-amonio y/o una sal de fosfonio con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones de ácidos orgánicos o inorgánicos como ion de signo contrario,
- y
- de 0,1 a 5 % en peso de por lo menos un catalizador concomitante, escogido entre
- C1) por lo menos un epóxido
- y/o
- 15 C2) por lo menos un acetilacetonato metálico.
2. Formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por que éstas contienen adicionalmente por lo menos uno de los siguientes componentes, a solas o en mezclas:
- 20 D) de 0,1 a 10 % en peso de por lo menos un agente mediador de la adhesión,
- E) de 0,2 a 10 % en peso de por lo menos un agente fotoiniciador,
- F) de 0,1 a 10 % en peso de por lo menos un ácido,
- G) de 1 a 40 % en peso de unos oligómeros que contienen grupos hidroxilo y/o unos polímeros y/o monómeros,
- 25 H) de 0,01 a 50 % en peso de por lo menos un pigmento y/u otros aditivos,
- I) de 1 a 70 % en peso de por lo menos un disolvente.
3. Formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones,
- 30 caracterizadas por que como componente A) están contenidos unos epoxi-acrilatos, poliéster-acrilatos, poliéter-acrilatos, poliacrilato-acrilatos y uretano-acrilatos, y/o poliéster-uretano-acrilatos, a solas o en mezclas, de manera preferida unos poliéster-uretano-acrilatos.
4. Formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones,
- 35 caracterizadas por que como componente A) están contenidos unos diluyentes reactivos tales como p.ej. acrilato de isobornilo, metacrilato de hidroxipropilo, monoformalacrilato de trimetilolpropano, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de fenoxietilo, triacrilato de trimetilenpropano, diacrilato de di(propilenglicol), diacrilato de tri(propilenglicol), diacrilato de hexanodiol,
- 40 tetraacrilato de pentaeritritol, acrilato de laurilo, así como unas variantes propoxiladas o etoxiladas de estos diluyentes reactivos y/o unos diluyentes reactivos uretanizados, vinil-éteres, o alil-éteres, de manera preferida acrilato de isobornilo y/o monoformalacrilato de trimetilolpropano.
5. Formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones,
- 45 caracterizadas por que están contenidos unos componentes B) que contienen grupos uretdiona, constituidos sobre la base de isoforona-diisocianato (IPDI), hexameten-diisocianato (HDI), 2,2'-díciclohexil-metano-diisocianato / 2,4'-díciclohexil-metano-diisocianato / 4,4'-díciclohexil-metano-diisocianato (H₁₂MDI), 2-metil-pentano-diisocianato (MPDI), 2,2,4-trimetil-hexameten-diisocianato / 2,4,4-trimetil-hexameten-diisocianato (TMDI), norbornano-diisocianato (NBDI), metilendifenil-diisocianato (MDI), toluidina-diisocianato (TDI) y tetrametil-xililen-diisocianato (TMXDI), a solas o en mezclas,
- 50 en particular unos componentes B) que contienen grupos uretdiona, constituidos sobre la base de IPDI, 4,4'-H₁₂MDI y/o HDI.
6. Formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones,
- 55 caracterizadas por que están contenidos unos componentes B), que contienen grupos uretdiona, constituidos sobre la base de poliésteres que contienen grupos hidroxilo, polioéteres, poliéteres, policaprolactonas, poliepóxidos, poli(éster-amidas), poliuretanos, di-, tri- y/o tetraalcoholes de bajo peso molecular, monoaminas y/o monoalcoholes, a solas o en mezclas, en particular poliésteres y/o dialcoholes monómeros.
- 60
7. Formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones,
- 65 caracterizadas por que

los componentes B), que contienen grupos uretdiona, tienen un contenido de NCO libre de menos que 5 % en peso y un contenido de grupos uretdiona de 6 a 25 % en peso (calculado como C₂N₂O₂, peso molecular 84).

8. Formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones,
 5 caracterizadas por que como componente C) están contenidos formiato de tetrametil-amonio, acetato de tetrametil-amonio, propionato de tetrametil-amonio, butirato de tetrametil-amonio, benzoato de tetrametil-amonio, formiato de tetraetil-amonio, acetato de tetraetil-amonio, propionato de tetraetil-amonio, butirato de tetraetil-amonio, benzoato de tetraetil-amonio, formiato de tetrapropil-amonio, acetato de tetrapropil-amonio, propionato de tetrapropil-amonio,
 10 butirato de tetrapropil-amonio, benzoato de tetrapropil-amonio, formiato de tetrabutil-amonio, acetato de tetrabutil-amonio, propionato de tetrabutil-amonio, butirato de tetrabutil-amonio y benzoato de tetrabutil-amonio, y acetato de tetrabutil-fosfonio, formiato de tetrabutil-fosfonio y acetato de etil-trifenil-fosfonio, benzotriazolato de tetrabutil-fosfonio, fenolato de tetrafenil-fosfonio y decanoato de trihexil-tetradecil-fosfonio, hidróxido de metil-tributil-amonio, hidróxido de metil-trietil-amonio, hidróxido de tetrametil-amonio, hidróxido de tetraetil-amonio, hidróxido de tetrapropil-amonio, hidróxido de tetrabutil-amonio, hidróxido de tetrapentil-amonio, hidróxido de tetrahexil-amonio, hidróxido de tetraoctil-amonio, hidróxido de tetradecil-amonio, hidróxido de tetradecil-trihexil-amonio, hidróxido de tetraoctadecil-amonio, hidróxido de bencil-trimetil-amonio, hidróxido de bencil-trietil-amonio, hidróxido de trimetil-fenil-amonio, hidróxido de trietil-metil-amonio, hidróxido de trimetil-vinil-amonio, metanolato de metil-tributil-amonio, metanolato de metil-trietil-amonio, metanolato de tetrametil-amonio, metanolato de tetraetil-amonio, metanolato de tetrapropil-amonio, metanolato de tetrabutil-amonio, metanolato de tetrapentil-amonio, metanolato de tetrahexil-amonio, metanolato de tetraoctil-amonio, metanolato de tetradecil-amonio, metanolato de tetradecil-trihexil-amonio, metanolato de tetraoctadecil-amonio, metanolato de bencil-trimetil-amonio, metanolato de bencil-trietil-amonio, metanolato de trimetil-fenil-amonio, metanolato de trietil-metil-amonio, metanolato de trimetil-vinil-amonio, etanolato de metil-tributil-amonio, etanolato de metil-trietil-amonio, etanolato de tetrametil-amonio, etanolato de tetraetil-amonio, etanolato de tetrapropil-amonio, etanolato de tetrabutil-amonio, etanolato de tetrapentil-amonio, etanolato de tetrahexil-amonio, etanolato de tetraoctil-amonio, etanolato de tetradecil-amonio, etanolato de tetradecil-trihexil-amonio, etanolato de tetraoctadecil-amonio, etanolato de bencil-trimetil-amonio, etanolato de bencil-trietil-amonio, etanolato de trimetil-fenil-amonio, etanolato de trietil-metil-amonio, etanolato de trimetil-vinil-amonio, bencilato de metil-tributil-amonio, bencilato de metil-trietil-amonio, bencilato de tetrametil-amonio, bencilato de tetraetil-amonio, bencilato de tetrapropil-amonio, bencilato de tetrabutil-amonio, bencilato de tetrapentil-amonio, bencilato de tetrahexil-amonio, bencilato de tetraoctil-amonio, bencilato de tetradecil-amonio, bencilato de tetradecil-trihexil-amonio, bencilato de tetraoctadecil-amonio, bencilato de bencil-trimetil-amonio, bencilato de bencil-trietil-amonio, bencilato de trimetilfenil-amonio, bencilato de trietil-metil-amonio, bencilato de trimetil-vinil-amonio, fluoruro de tetrametil-amonio, fluoruro de tetraetil-amonio, fluoruro de tetrabutil-amonio, fluoruro de tetraoctil-amonio, fluoruro de bencil-trimetil-amonio, hidróxido de tetrabutil-fosfonio, fluoruro de tetrabutil-fosfonio, cloruro de tetrabutil-amonio, bromuro de tetrabutil-amonio, yoduro de tetrabutil-amonio, cloruro de tetraetil-amonio, bromuro de tetraetil-amonio, yoduro de tetraetil-amonio, cloruro de tetrametil-amonio, bromuro de tetrametil-amonio, yoduro de tetrametil-amonio, cloruro de bencil-trimetil-amonio, cloruro de bencil-trietil-amonio, cloruro de bencil-tripropil-amonio, cloruro de bencil-tributil-amonio, cloruro de metil-tributil-amonio, cloruro de metil-tripropil-amonio, cloruro de metil-trietil-amonio, cloruro de metil-trifenil-amonio, cloruro de fenil-trimetil-amonio, bromuro de bencil-trimetil-amonio, bromuro de bencil-trietil-amonio, bromuro de bencil-tripropil-amonio, bromuro de bencil-tributil-amonio, bromuro de metil-tributil-amonio, bromuro de metil-tripropil-amonio, bromuro de metil-trietil-amonio, bromuro de metil-trifenil-amonio, bromuro de fenil-trimetil-amonio, yoduro de bencil-trimetil-amonio, yoduro de bencil-trietil-amonio, yoduro de bencil-tripropil-amonio, yoduro de bencil-tributil-amonio, yoduro de metil-tributil-amonio, yoduro de metil-tripropil-amonio, yoduro de metil-trietil-amonio, yoduro de metil-trifenil-amonio y yoduro de fenil-trimetil-amonio, hidróxido de metil-tributil-amonio, hidróxido de metil-trietil-amonio, hidróxido de tetrametil-amonio, hidróxido de tetraetil-amonio, hidróxido de tetrapropil-amonio, hidróxido de tetrabutil-amonio, hidróxido de tetrapentil-amonio, hidróxido de tetrahexil-amonio, hidróxido de tetraoctil-amonio, hidróxido de tetradecil-amonio, hidróxido de tetradecil-trihexil-amonio, hidróxido de tetraoctadecil-amonio, hidróxido de bencil-trimetil-amonio, hidróxido de bencil-trietil-amonio, hidróxido de trimetil-fenil-amonio, hidróxido de trietil-metil-amonio, hidróxido de trimetil-vinil-amonio, fluoruro de tetrametil-amonio, fluoruro de tetraetil-amonio, fluoruro de tetrabutil-amonio, fluoruro de tetraoctil-amonio y fluoruro de bencil-trimetil-amonio a solas o en mezclas, se prefieren especialmente el benzoato de tetraetil-amonio o el hidróxido de tetrabutil-amonio.

9. Formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones,
 55 caracterizadas por que como componente C1) están contenidos éteres glicídlicos y ésteres glicídlicos, epóxidos alifáticos, éteres diglicídlicos constituidos sobre la base de bisfenol A y metacrilatos de glicidilo.

10. Formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones,
 60 caracterizadas por que están contenidos el isocianurato de triglicidilo, unas mezclas de ésteres diglicídlicos de ácido tereftálico y de ésteres triglicídlicos de ácido trimelítico, ésteres glicídlicos del ácido versático, el 3',4'-epoxi-ciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxi-ciclohexil-metilo (ECC), ésteres diglicídlicos constituidos sobre la base de bisfenol A, etil-hexil-glicidil-éter, butil-

glicidil-éter, pentaeritritol-tetraglicidil-éter, así como otros tipos de Polypox con grupos epoxi libres, a solas o en mezclas.

5 11. Formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizadas por que como componente C2) están contenidos acetilacetato de zinc, acetilacetato de litio y acetilacetato de estaño, a solas o en mezclas.

10 12. Formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizadas por que como componente D) están contenidos un ácido fosfórico y/o un ácido fosfónico y/o sus productos de reacción (p.ej. unos ésteres) con acrilatos funcionalizados.

15 13. Formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizadas por que como componente F) están contenidos ácido sulfúrico, ácido acético, ácido benzoico, ácido malónico, ácido tereftálico, ácido ftálico, pero también unos copoliésteres o unas copoliamidas con un índice de acidez de por lo menos 20.

20 14. Formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizadas por que como componente G) están contenidos poliésteres, poliácridatos, poliuretanos, poliéteres y/o policarbonatos con un índice de OH de 20 a 500 (en mg de KOH/gramo) y con una masa molar media de 250 a 6.000 g/mol, en particular unos poliésteres que contienen grupos hidroxilo con un índice de OH de 20 a 150 y con un peso molecular medio de 500 a 6.000 g/mol.

25 15. Formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizadas por que como componente G) están contenidos unos productos de reacción de poli(ácidos carboxílicos) y de compuestos glicidílicos.

30 16. Formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizadas por que como componente G) están contenidos unos mono-, di- y/o polioles con un peso molecular de por lo menos 32 g/mol.

35 17. Procedimiento para la preparación de unas formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 1 hasta 16 a partir de

40 A) por lo menos 5 % en peso de por lo menos un componente endurecible por radiaciones, pudiendo éste contener también grupos OH,

45 B) de 10 a 90 % en peso de por lo menos un componente que contiene grupos uretdiona, conteniendo éste también grupos OH y/o unos grupos endurecibles por radiaciones,

50 C) de 0,1 a 5 % en peso de por lo menos una sal de tetraalquil-amonio y/o una sal de fosfonio con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones de ácidos orgánicos o inorgánicos como ion de signo contrario,

55 y de 0,1 a 5 % en peso de por lo menos un catalizador concomitante, escogido entre

C1) por lo menos un epóxido

y/o

C2) por lo menos un acetilacetato metálico,

60 mediante una homogeneización en el caso de un límite superior de las temperaturas de 120 a 130 °C.

65 18. Utilización de unas formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 1 hasta 17 a partir de

A) por lo menos 5 % en peso de por lo menos un componente endurecible por radiaciones, pudiendo éste contener también grupos OH,

B) de 10 a 90 % en peso de por lo menos un componente que contiene grupos uretdiona, conteniendo éste también grupos OH y/o unos grupos endurecibles por radiaciones,

C) de 0,1 a 5 % en peso de por lo menos una sal de tetraalquil-amonio y/o una sal de fosfonio con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones de ácidos orgánicos o inorgánicos como ion de signo contrario,

70 y

de 0,1 a 5 % en peso de por lo menos un catalizador concomitante, escogido entre

- C1) por lo menos un epóxido
y/o
C2) por lo menos un acetilacetato metálico
como agentes de revestimiento.
- 5
19. Agentes de revestimiento que contienen unas formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 1 hasta 17 a partir de
- A) por lo menos 5 % en peso de por lo menos un componente endurecible por radiaciones, pudiendo éste contener también grupos OH,
- 10 B) de 10 a 90 % en peso de por lo menos un componente que contiene grupos uretdiona, conteniendo éste también grupos OH y/o unos grupos endurecibles por radiaciones,
- C) de 0,1 a 5 % en peso de por lo menos una sal de tetraalquil-amonio y/o una sal de fosfonio con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones de ácidos orgánicos o inorgánicos como ion de signo contrario,
- y
15 de 0,1 a 5 % en peso de por lo menos un catalizador concomitante, escogido entre
C1) por lo menos un epóxido
y/o
C2) por lo menos un acetilacetato metálico.
- 20
20. Composición para el revestimiento de metales, composición para el revestimiento de maderas, composición para el revestimiento de cueros o composición para el revestimiento de vidrios, que contiene en lo esencial unas formulaciones endurecibles térmicamente y por radiaciones, a base de
- A) por lo menos 5 % en peso de por lo menos un componente endurecible por radiaciones, pudiendo éste contener también grupos OH,
- 25 B) de 10 a 90 % en peso de por lo menos un componente, que contiene grupos uretdiona, conteniendo éste también grupos OH y/o unos grupos endurecibles por radiaciones,
- C) de 0,1 a 5 % en peso de por lo menos una sal de tetraalquil-amonio y/o una sal de fosfonio con halógenos, hidróxidos, alcoholatos o aniones de ácidos orgánicos o inorgánicos como ion de signo contrario,
- y
30 de 0,1 a 5 % en peso de por lo menos un catalizador concomitante, escogido entre
C1) por lo menos un epóxido
y/o
C2) por lo menos un acetilacetato metálico.