

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 177**

51 Int. Cl.:

C09D 175/16 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.06.2003 PCT/EP2003/05825**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2003 WO03106577**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2003 E 03735539 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 1516025**

54 Título: **Agentes de recubrimiento de endurecimiento por radiación**

30 Prioridad:

17.06.2002 DE 10226932

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

24.02.2017

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**WEIKARD, JAN;
LÜHMANN, ERHARD;
IRLE, CHRISTOPH;
RISCHE, THORSTEN;
NAUJOKS, KARIN;
FELLER, THOMAS y
MAZANEK, JAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 603 177 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

Agentes de recubrimiento de endurecimiento por radiación

La invención se refiere a agentes de recubrimiento acuosos a base de dispersiones de poliuretano que endurecen bajo la influencia de radiación de alta energía, a un procedimiento para su producción y a su uso.

5 Por el estado de la técnica se conocen agentes de recubrimiento monocomponente (1K) acuosos, que contienen un aglutinante con átomos de H activos y un reticulador y, en los que, mediante activación térmica, se produce reticulación y endurecimiento. Sin embargo, en estos sistemas es desventajoso que el endurecimiento transcurra lentamente y se necesitan altas temperaturas.

10 Así mismo, se conocen agentes de recubrimiento acuosos que endurecen físicamente, lo que corresponde a un endurecimiento de la capa mediante formación de película. Habitualmente, en los sistemas de este tipo no se emplea ningún agente de reticulación. El endurecimiento físico puede respaldarse por reticulación química por medio de oxígeno del aire.

15 Los recubrimientos a base de dispersiones de poliuretano que contienen grupos endurecibles por radiación, es decir, polimerizables, endurecen esencialmente más rápidamente. Dispersiones de este tipo se describen por ejemplo en el documento EP-A 0 942 022. En este caso es desventajoso que los recubrimientos endurecibles por radiación solo endurecen por completo cuando se irradian con una dosis e intensidad determinadas, por ejemplo con luz UV. Si se desea recubrir objetos con geometría complicada, tal como es el caso, por ejemplo, en zonas de sombra, es problemático generar una alta cantidad de resistencia química y física del recubrimiento.

20 El documento WO-A 00/59978 divulga un material de recubrimiento acuoso, endurecible térmicamente y/o con radiación actínica, que contiene un poliuretano con átomos de H activos a base de bis(4-isocianatociclohexil)metano de un contenido trans/trans de hasta el 30 % en peso, con respecto al diisocianato, como aglutinante y al menos un agente de reticulación. Los grupos insaturados se incorporan a este respecto mediante compuestos de bajo peso molecular, isocianato-reactivos tales como monoacrilato de trimetilopropano lateralmente o de manera terminal en el poliuretano. A este respecto es desventajoso el uso de elementos constructivos insaturados, monoméricos, que como elementos constructivos monofuncionales limitan el peso molecular del poliuretano o como moléculas difuncionales puras, por ejemplo monoacrilato de trimetilopropano son muy caras.

25 En el documento EP-A 0 952 170 se describe un sistema de recubrimiento que contiene un (met)acrilato de uretano con grupos NCO libres, un fotoiniciador y un aglutinante acuoso que contiene uno o varios átomos de hidrógeno activos. El endurecimiento de este sistema combina tanto la reticulación a través de la reacción de los grupos isocianato con los átomos de hidrógeno activos del aglutinante, como el endurecimiento UV a través de los (met)acrilatos de uretano. En este caso es desventajosa la menor reactividad UV debido a la baja densidad de dobles enlaces así como un peor secado físico antes del endurecimiento UV debido a una menor masa molecular del metacrilato de uretano.

30 El objetivo de la presente invención consistía en la provisión de dispersiones de poliuretano acuosas que endurecen por UV, que disponen de un mecanismo de endurecimiento rápido y, a este respecto, permiten reticular suficientemente zonas que son difíciles de irradiar.

35 Se descubrió que las dispersiones de poliuretano acuosas que endurecen por UV con grupos polimerizables, que contienen pocos o ningún átomo de hidrógeno activo, pueden reticularse posteriormente con poliisocianatos. A este respecto, la dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención puede encontrarse tanto como sistema de dos componentes (2K) y también como sistema monocomponente (1K). En el caso del sistema 1K, los isocianatos están presentes junto con el aglutinante y por lo tanto, se emplean preferentemente bloqueados. Los aglutinantes de acuerdo con la invención muestran una mejor adherencia que los aglutinantes UV puros, una mayor reactividad que los sistemas no UV y presentan una mejor resistencia contra líquidos colorantes.

Son objeto de la invención agentes de recubrimiento acuosos que contienen

45 (I) al menos un poliisocianato (A), caracterizado porque el poliisocianato (A) es un poliisocianato modificado de manera hidrófila no bloqueado (A') o un poliisocianato bloqueado (A''),

50 (II) al menos un poliuretano (B) que contiene grupos polimerizables por radicales con un contenido en grupos que contienen átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff de 0 a 0,53 mmol/g, preferentemente de 0 a 0,4 mmol/g, de manera especialmente preferente de 0 a 0,25 mmol/g, caracterizado porque el poliuretano (B) es un producto de reacción de

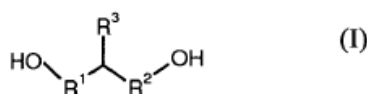
(a) uno o varios poliisocianatos,

(b1) uno o varios compuestos de acción hidrofílica con grupos iónicos y/o que pueden convertirse en grupos iónicos, seleccionados del grupo que consiste en ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos, ácidos mono- y

- 5 diahidroxifosfónicos, ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales, un producto de adición de isoforondiamina y ácido acrílico y sus sales alcalinas y/o de amonio, el aducto de bisulfito de sodio sobre buten-2-diol-1,4-polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, así como elementos constructivos que pueden convertirse en grupos catiónicos tales como N-metildietanolamina, y/o grupos no iónicos, conteniendo los compuestos de acción hidrofílica de manera no iónica grupos poliéter y grupos isocianato-reactivos,
- (b2) uno o varios compuestos con grupos polimerizables por radicales,
- (b3) opcionalmente uno o varios compuestos de poliol con un peso molecular medio de 50 a 500 y una funcionalidad hidroxilo mayor o igual a 2 y menor o igual a 3,
- 10 (b4) opcionalmente uno o varios compuestos de poliol con un peso molecular medio de 500 a 13000 g/mol con una funcionalidad hidroxilo media de 1,5 a 2,5 y
- (b5) opcionalmente una o varias di- o poliaminas,
- (III) un iniciador (C), que puede desencadenar una polimerización por radicales.
- 15 En el sentido de la presente invención grupos con átomos de H activos de Zerewitinoff son grupos hidroxilo, grupos amina o tiol primarios o secundarios.
- El poliisocianato (A) del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención puede emplearse como poliisocianato no bloqueado (A') o poliisocianato bloqueado (A'').
- de acuerdo con la invención, los poliuretanos se encuentran como dispersiones de poliuretano acuosas, emulsiones o soluciones, que se producen mediante poliadición de di- o poliisocianatos (componente (a)) con compuestos reactivos frente a isocianatos (componente (b1) a (b5)).
- 20 Poliisocianatos (a) adecuados son poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos. Pueden emplearse también mezclas de poliisocianatos de este tipo. Ejemplos de poliisocianatos adecuados son butilendiisocianato, hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4 y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)-metanos isoméricos o sus mezclas de cualquier contenido en isómeros, isocianatometil-1,8-octandiisocianato, 1,4-ciclohexildiisocianato, 1,4-fenildiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluidildiisocianato, 1,5-naftildiisocianato, 2,4'- o 4,4'-difenilmetandiisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-trisiocianato o sus derivados con estructura de uretano, isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona, iminoxadiazindiona y mezclas de las mismas. Se prefieren hexametildiisocianato, isoforondiisocianato y los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos así como sus mezclas.
- 25 El poliuretano (B) que contienen los agentes de recubrimiento acuosos de acuerdo con la invención es un producto de reacción de
- (a) uno o varios poliisocianatos
- (b1) uno o varios compuestos de acción hidrofílica con grupos iónicos y/o que pueden convertirse en grupos iónicos y/o grupos no iónicos,
- 35 (b2) uno o varios compuestos con grupos polimerizables por radicales,
- (b3) opcionalmente uno o varios compuestos de poliol con un peso molecular medio de 50 a 500, preferentemente de 80 a 200 y una funcionalidad hidroxilo mayor o igual a 2 y menor o igual a 3,
- (b4) opcionalmente uno o varios compuestos de poliol con un peso molecular medio de 500 a 13000 g/mol, preferentemente de 700 a 4000 g/mol con una funcionalidad hidroxilo media de 1,5 a 2,5, preferentemente de 1,8 a 2,2, de manera especialmente preferente de 1,9 a 2,1,
- 40 (b5) opcionalmente una o varias di- o poliaminas.
- El componente (b1) contiene grupos iónicos que pueden ser de naturaleza catiónica o aniónica y/o grupos hidrófilos no iónicos. Los compuestos de acción dispersante de manera catiónica, aniónica o no iónica son aquellos que contienen por ejemplo grupos sulfonio, amonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato, fosfonato o los grupos que pueden convertirse mediante formación de sal en los grupos mencionados anteriormente (potencialmente grupos iónicos) o grupos poliéter y pueden incorporarse mediante grupos isocianato-reactivos presentes en la macromolécula. Grupos isocianato-reactivos adecuados preferidos son grupos hidroxilo y amina.
- 45 Los compuestos (b1) iónicos o potencialmente iónicos son por ejemplo ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos así como ácidos mono- y dihidroxifosfónicos o ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales, tales como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipivalico, N-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico,
- 50

ácido etilendiamin-propil- o butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamin-β-etilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de IPDA 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 sobre buten-2-diol-1,4, polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, por ejemplo se describen en el documento DE-A 2 446 440 (páginas 5-9, fórmula I-III) así como elementos constructivos que pueden convertirse en grupos catiónicos tales como N-metildietanolamina como componentes estructurales hidrófilos. Compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferidos son aquellos que disponen de grupos carboxilo o carboxilato y/o sulfonato y/o grupos amonio. Compuestos iónicos especialmente preferidos son aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, tales como las sales de N-(2-aminoetil)-β-alanina, el ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico o el producto de adición de IPDA y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, Ejemplo 1) así como el ácido dimetilolpropiónico.

Compuestos de acción hidrofílica de manera no iónica adecuados son por ejemplo polioxialquilen éteres, que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen un porcentaje del 30 % en peso al 100 % en peso de elementos constructivos, que se derivan de óxido de etileno. Se tienen en cuenta poliéteres de estructura lineal de una funcionalidad entre 1 y 3, pero también compuestos de fórmula general (I),



en la que

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

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

Compuestos de acción hidrofílica no iónicos son por ejemplo también polialquilenoxidipolieteralcoholes monovalentes, que presentan, de media estadística, de 5 a 70, preferentemente de 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, tal como se encuentran accesibles de manera en sí conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim páginas 31-38).

Moléculas iniciadoras adecuadas son por ejemplo monoalcoholes saturados tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles isoméricos, hexanoles, octanoles y nonanoles, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico, dietilenglicolmonoalquil éter tal como por ejemplo dietilenglicolmonobutil éter, alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleílico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles isoméricos o metoxifenoles, alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinamílico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitlohexilamina así como aminas secundarias heterocíclicas tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Moléculas iniciadoras preferidas son monoalcoholes saturados. De manera especialmente preferente se usa dietilenglicolmonobutil éter como molécula iniciadora.

Óxidos de alquileno adecuados para la reacción de alcoxilación son en particular óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden emplearse en cualquier orden o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

En el caso de los poli(óxido de alquileno)polieteralcoholes se trata o bien de poli(óxido de etileno)poliéter puros o poli(óxido de alquileno)poliéteres mixtos, cuyas unidades de óxido de alquileno se componen en al menos el 30 % en moles, preferentemente en al menos el 40 % en moles, de unidades de óxido de etileno. Compuestos no iónicos preferidos son poli(óxido de alquileno)poliéteres mixtos monofuncionales, que presentan al menos el 40 % en moles de unidades de óxido de etileno y como máximo el 60 % en moles de unidades de óxido de propileno.

El componente (b1) es preferentemente una combinación de agentes de hidrofílica no iónicos y iónicos. Se prefieren especialmente combinaciones de agentes de hidrofílica no iónicos y aniónicos.

El componente (b2) contiene dobles enlaces polimerizables por radicales, acrilatos o metacrilatos preferentemente hidroxifuncionales. Ejemplos son (met)acrilato de 2-hidroxietilo, mono(met)acrilatos de poli(óxido de etileno), mono(met)acrilatos de poli(óxido de propileno), mono(met)acrilatos de poli(óxido de alquileno), mono-(met)acrilatos de poli(s-caprolactona), tales como por ejemplo Tone[®] M100 (Union Carbide, EE.UU.), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, los mono-, di- o tetraacrilatos de alcoholes polivalente tales como trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano etoxilado, propoxilado o alcoxilado, glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol o sus mezclas técnicas. Se prefieren los monoalcoholes acrilados. Son adecuados también alcoholes que pueden obtenerse a partir de la reacción de ácidos que contienen dobles enlaces con compuestos de epóxido monoméricos, que contienen

opcionalmente dobles enlaces, así por ejemplo los productos de reacción de ácido (met)acrílico con (met)acrilato de glicidilo o el éster glicídico del ácido versático.

Además, pueden emplearse compuestos que contienen grupos acrilato y/o metacrilato insaturados oligoméricos o poliméricos reactivos con isocianato solos o en combinación con los compuestos monoméricos mencionados anteriormente. Preferentemente como componente (b2) se emplean poliesteracrilatos que contienen grupos hidroxilo con un contenido en OH de 30 a 300 mg de KOH/g, preferentemente de 60 a 200, de manera especialmente preferente de 70 a 120. En el caso de la producción de los poliesteracrilatos hidroxifuncionales pueden emplearse en total 7 grupos de constituyentes monoméricos:

1. (Ciclo)alcanodiolos tales como alcoholes divalentes con grupos hidroxilo unidos de manera (ciclo)alifática del intervalo de peso molecular de 62 a 286, por ejemplo etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexan-1,4-dimetanol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-2-butilpropanodiol, dioles que contienen oxígeno de éter, tales como por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilen-, polipropilen- o polibutilenglicoles con un peso molecular de 200 a 4000, preferentemente de 300 a 2000, de manera especialmente preferente de 450 a 1200. Productos de reacción de los dioles mencionados anteriormente con ϵ -caprolactona u otras lactonas pueden usarse así mismo como dioles.

2. Alcoholes trivalentes y de mayor valencia del intervalo de peso molecular 92 a 254, tales como por ejemplo glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol o poliéteres indicados sobre estos alcoholes tales como por ejemplo el producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano con 4 moles de óxido de etileno.

3. Monoalcoholes tales como por ejemplo etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, ciclohexanol y alcohol bencílico.

4. Ácidos dicarboxílicos del intervalo de peso molecular 104 a 600 y/o sus anhídridos, tales como por ejemplo ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido de tetra-hidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, anhídrido de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácidos grados diméricos hidrogenados.

5. Ácidos carboxílicos funcionales superiores o sus anhídridos tales como por ejemplo ácido trimelítico y anhídrido de ácido trimelítico.

6. Ácidos monocarboxílicos tales como por ejemplo ácido benzoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácidos grasos naturales y sintéticos.

7. Ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido acrílico dimérico.

Los poliesteracrilatos que contienen grupos hidroxilo adecuados contienen el producto de reacción de al menos un constituyente del Grupo 1 o 2 con al menos un constituyente del Grupo 4 o 5 y al menos un constituyente del Grupo 7.

Opcionalmente, en estos poliesteracrilatos pueden incorporarse también grupos de acción dispersante, conocidos en general por el estado de la técnica. De este modo, como componente de alcohol pueden usarse conjuntamente de forma proporcional polietilenglicoles y/o metoxipolietilenglicoles. Como compuestos se mencionan por ejemplo polietilenglicoles, polipropilenglicoles iniciados sobre alcoholes, y sus copolímeros de bloque así como los monometil éteres de estos poliglicoles. Es especialmente adecuado mono-metil éter de polietilenglicol-1500 y/o polietilenglicol-500.

Además es posible hacer reaccionar tras la esterificación una parte de grupos carboxilo, en particular los del ácido (met)acrílico, con mono-, di- o poliepóxidos. Preferentemente, por ejemplo los epóxidos son (glicidil éteres) de bisfenol-A, bisfenol-F, hexanodiol y/o butanodiol monoméricos, oligoméricos o poliméricos o sus derivados etoxilados y/o propoxilados. Esta reacción puede usarse en particular para aumentar el índice de OH del poliester(met)acrilato, dado que durante la reacción de epóxido-ácido se genera en cada caso un grupo OH. El índice de acidez del producto resultante se encuentra entre 0 y 20 mg de KOH/g, preferentemente entre 0 y 10 mg de KOH/g y de manera especialmente preferente entre 0 y 5 mg de KOH/g. La reacción se cataliza preferentemente mediante catalizadores tales como trifenilfosfina, tioglicol, haluros de amonio y/o fosfonio y/o compuestos de zirconio o estaño tales como etilhexanoato de estaño (II).

La producción de poliesteracrilatos se describe en el documento DE-A 4 040 290 (página 3, línea 25 – página 6, línea 24), documento DE-A-3 316 592 (página 5, línea 14 – página 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, página 123-135.

Así mismo, como componente (b2) se prefieren los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo en sí conocidos con contenidos en OH de 20 a 300 mg de KOH/g, preferentemente de 100 a 280 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente de 150 a 250 mg de KOH/g o poliuretano(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo con contenidos en OH de 20 a 300 mg de KOH/g, preferentemente de 40 a 150 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente 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 poliéster(met)acrilatos o mezclas de poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo con poliéster(met)acrilatos. Los compuestos de este tipo se describen así mismo en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres páginas 37 - 56. Los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo se basan en particular en productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con epóxidos (compuestos de glicidilo) de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol y/o butanodiol monomérico, oligomérico o polimérico o sus derivados etoxilados y/o propoxilados.

Poliolos de bajo peso molecular (b3) adecuados son dioles o trioles alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos de cadena corta, es decir, que contienen de 2 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de dioles son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, dietiloctanodioles isoméricos de posición, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexandimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), (éster 2,2-dimetil-3-hidroxi propílico) del ácido 2,2-dimetil-3-hidroxi propiónico. Se prefieren 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexandimetanol y 1,6-hexanodiol. Ejemplos de trioles adecuados son trimetiloletano, trimetilolpropano o glicerol, se prefiere trimetilolpropano.

Poliolos de alto peso molecular (b4) adecuados son di- o poliols con un peso molecular promedio en número en el intervalo de 500 a 13000 g/mol, preferentemente de 700 a 4000 g/mol. Se prefieren polímeros con una funcionalidad hidroxilo media de 1,5 a 2,5, preferentemente de 1,8 a 2,2, de manera especialmente preferente de 1,9 a 2,1. Entre ellos figuran por ejemplo poliésteralcoholes a base de ácidos di-, tri- y/o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con di-, tri-, y/o poliols así como poliésteralcoholes a base de lactona. Poliésteralcoholes preferidos son por ejemplo productos de reacción de ácido adípico con hexanodiol, butanodiol o neopentilglicol o mezclas de los dioles mencionados del peso molecular de 500 a 4000, de manera especialmente preferente de 800 a 2500. Así mismo son adecuados poliéteroles que pueden obtenerse mediante polimerización de éteres cíclicos o mediante reacción de óxidos de alquileo con una molécula iniciadora. A modo de ejemplo se mencionan los polietilen- y/o polipropilenglicoles de un peso molecular medio de 500 a 13000, además politetrahidrofuranos de un peso molecular medio de 500 a 8000, preferentemente de 800 a 3000. Así mismo son adecuados policarbonatos terminados en hidroxilo, a los que puede accederse mediante reacción de dioles o también dioles modificados con lactona o también bisfenoles, tales como por ejemplo bisfenol A, con fosgeno o diésteres de ácido carbónico tales como carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo. A modo de ejemplo se mencionan los carbonatos poliméricos del 1,6-hexanodiol de un peso molecular medio de 500 a 8000, así como los carbonatos de productos de reacción del 1,6-hexanodiol con ϵ -caprolactona en la relación molar de 1 a 0,1. Se prefieren los policarbonatodioles mencionados anteriormente de un peso molecular medio de 800 a 3000 a base de 1,6-hexanodiol y/o carbonatos de productos de reacción del 1,6-hexanodiol con ϵ -caprolactona en la relación molar de 1 a 0,33. Poliamidalcoholes terminados en hidroxilo y poliacrilatodioles terminados en hidroxilo, por ejemplo Tegomer[®] BD 1000 (empresa Tego GmbH, Essen, DE) pueden emplearse así mismo.

El componente (b5) se selecciona del grupo de las di- y/o poliaminas, que se emplean para aumentar la masa molar y preferentemente se añaden hacia el final de la reacción de poliadiación. Preferentemente esta reacción tiene lugar en medio acuoso. Entonces las di- y/o poliaminas deben ser más reactivas que el agua frente a los grupos isocianato del componente (a). A modo de ejemplo se mencionan etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isoforondiamina, 1,3-, 1,4-fenilendiamina, 4,4'-difenilmetandiamina, poli(óxidos de etileno) o poli(óxidos de propileno) aminofuncionales, que pueden obtenerse bajo el nombre Jeffamin[®], serie D (empresa Huntsman Corp. Europe, Bélgica), dietilentriamina, trientilentetramina e hidrazina. Se prefieren isoforondiamina, etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina. Se prefiere especialmente etilendiamina.

De forma proporcional pueden añadirse también monoaminas, tales como por ejemplo butilamina, etilamina y aminas de la serie Jeffamin[®] M (Huntsman Corp. Europe, Bélgica), poli(óxidos de etileno) y poli(óxidos de propileno) aminofuncionales.

La producción del poliuretano acuoso (B) puede llevarse a cabo en una o varias etapas en fase homogénea, o en el caso de una reacción en varias etapas, en parte en fase dispersa. Tras haberse llevado a cabo completa o parcialmente la poliadiación tiene lugar una etapa de dispersión, emulsión o disolución. A continuación tiene lugar opcionalmente una poliadiación o modificación adicional en fase dispersa.

Para la producción del poliuretano (B) pueden usarse todos los procedimientos conocidos por el estado de la técnica tales como procedimientos de emulsionante-fuerza de cizallamiento, acetona, prepolímero-mezcla, masa fundida-emulsionante, quetimina y de dispersión espontáneo de sólido o derivados de los mismos. Un resumen de estos métodos se encuentra en Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl, volúmenes de ampliación y sucesivos para la 4ª edición, volumen E20, H. Bartl y J. Falbe, Stuttgart, New York, Thieme 1987, páginas 1671 - 1682). Se prefiere el procedimiento de masa fundida-emulsionante y el procedimiento de acetona. Se prefiere especialmente el

procedimiento de acetona.

5 Habitualmente, los constituyentes (b1) a (b5), que no presenta ningún grupo amino primario o secundario, y un poliisocianato (a) para la producción de un prepolímero de poliuretano se disponen en el reactor total o parcialmente y se diluyen opcionalmente con un disolvente miscible con agua pero inerte frente a grupos isocianato, pero preferentemente sin disolvente, se calientan hasta temperaturas más altas, preferentemente en el intervalo de 50 a 120 °C.

10 Son disolventes adecuados por ejemplo acetona, butanona, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo, dipropilenglicoldimetil éter y 1-metil-2-pirrolidona, que no solo pueden añadirse también posteriormente solo al comienzo de la producción sino opcionalmente en partes. Se prefieren acetona y butanona. Es posible llevar a cabo la reacción a presión normal o presión elevada, por ejemplo, por encima de la temperatura de ebullición a presión normal de un disolvente opcionalmente añadido tal como por ejemplo acetona.

Además, los catalizadores conocidos para la aceleración de la reacción de adición de isocianato, tales como por ejemplo trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutilestaño se disponen conjuntamente o se dosifican posteriormente. Se prefiere dilaurato de dibutilestaño.

15 A continuación se dosifican los constituyentes (a) y/o (b1) a (b4) no añadidos aun opcionalmente al comienzo de la reacción, que no presentan ningún grupo amino primario o secundario. En el caso de la producción del prepolímero de poliuretano, la relación de cantidad de sustancia de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos con isocianato asciende a de 0,90 a 3, preferentemente de 0,95 a 2, de manera especialmente preferente de 1,05 a 1,5. La reacción de los componentes (a) con (b) tiene lugar con respecto a la cantidad total de grupos reactivos con isocianatos de la parte de (b), que no presenta ningún grupo amino primario o secundario, en parte o completamente, pero preferentemente por completo. El grado de reacción se supervisa habitualmente siguiendo el contenido en NCO de la mezcla de reacción. Para ello pueden efectuarse tanto mediciones espectroscópicas, por ejemplo espectros infrarrojo o infrarrojo cercano, determinaciones del índice de refracción como también análisis químicos, tales como valoraciones, de muestras tomadas. Se obtienen prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato libres, en sustancia o en disolución.

20 Después o durante la producción de los prepolímeros de poliuretano de (a) y (b) tiene lugar, en caso de que esto no se llevara a cabo aún en las moléculas de partida, la formación de sal parcial o completa de los grupos de acción dispersante de manera aniónica y/o catiónica. En el caso de los grupos aniónicos se emplean para ello bases tales como amoniaco, carbonato o hidrogenocarbonato de amonio, trimetilamina, trietilamina, tributilamina, diisopropiletilamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina, hidróxido de potasio o carbonato de sodio, preferentemente trietilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina o diisopropiletilamina. La cantidad de sustancia de las bases se encuentra entre el 50 y el 100 %, preferentemente entre el 60 y el 90 % de la cantidad de sustancia de los grupos aniónicos. En el caso de grupos catiónicos se emplean éster dimetílico de ácido sulfúrico o ácido succínico. Si se usan solo compuestos hidrofílicos de manera no iónica (b1) con grupos éter, se suprime la etapa de neutralización. La neutralización puede tener lugar también al mismo tiempo con la dispersión, en la que el agua de dispersión contiene ya el agente de neutralización.

35 Los grupos isocianato opcionalmente aún restante se hacen reaccionar mediante reacción con di- o poliaminas (b5) y/o si están presentes, componentes amínicos (b1). Este alargamiento de cadena puede llevarse a cabo o bien en disolvente antes de la dispersión o bien en agua después de la dispersión. Si están contenidos componentes amínicos en (b1), tiene lugar el alargamiento de cadena preferentemente antes de la dispersión.

Las di- o poliaminas (b5) y/o si está presente el componente amínico (b1) pueden añadirse con disolventes orgánicos y/o diluidas con agua a la mezcla de reacción. Preferentemente se emplean del 70 al 95 % en peso de disolvente y/o agua. Si están presentes varios componentes amínicos (b1) y/o (b5), entonces la reacción puede tener lugar de forma sucesiva en cualquier orden o al mismo tiempo mediante adición de una mezcla.

45 Con el fin de la producción de la dispersión de poliuretano (B) se introducen los prepolímeros de poliuretano, opcionalmente con fuerte cizalladura, tal como por ejemplo agitación fuerte, o bien en el agua de dispersión o se agita por el contrario el agua de dispersión a los prepolímeros. A continuación puede tener lugar entonces, en caso de que no se produzca en la fase homogénea, el aumento de la masa molecular mediante reacción de grupos isocianato opcionalmente presentes con el componente (b5). La cantidad empleada de poliamina (b5) depende de los grupos isocianato aún presentes, sin reaccionar. Preferentemente se hace reaccionar del 50 al 100 %, de manera especialmente preferente del 75 al 95 % de la cantidad de sustancia de los grupos isocianato con poliaminas (b5).

Los polímeros de poliuretano-poliurea generados presentan un contenido en isocianato del 0 al 2 % en peso, preferentemente del 0 al 0,5 % en peso.

55 Opcionalmente, el disolvente orgánico puede separarse por destilación. Las dispersiones tienen un contenido en sólidos del 20 al 70 % en peso, preferentemente del 30 al 65 % en peso. Los porcentajes no volátiles de estas dispersiones tienen un contenido en grupos químicos que contienen átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff de 0 a 0,53 mmol/g, preferentemente de 0 a 0,4 mmol/g, de manera especialmente preferente de 0 a 0,25 mmol/g.

Como poliisocianato (A) pueden emplearse poliisocianatos no bloqueados (A'), que pueden obtenerse mediante modificación de diisocianatos sencillos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, poliisocianatos
 5 construidos a partir de al menos dos diisocianatos con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona, tal como se describen a modo de ejemplo por ejemplo en J. Prakt. Chem. 336 (1994) páginas 185-200.

Diisocianatos adecuados para la producción de los poliisocianatos (A') son diisocianatos accesibles mediante fosgenación o según procedimientos sin fosgeno, por ejemplo mediante de escisión de uretano térmica, del intervalo
 10 de peso molecular 140 a 400 con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática, tales como por ejemplo 1,4-diisocianatobutano, 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, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianato-metilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop2-il)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 1,5-diisocianatonaftaleno o cualquier mezcla de tales diisocianatos.

Además son adecuados también triisocianatos tales como trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato y/o 4-isocianatometil-1,8-octandiisocianato.

Preferentemente en el caso de los componentes de partida (A') se trata de poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo mencionado con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera alifática y/o
 20 cicloalifática.

Componentes de partida especialmente preferidos (A') son poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos con isocianurato y/o estructura de biuret a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano.

Para conseguir una mejor capacidad de incorporación de los poliisocianatos (A') mencionados en el aglutinante acuoso (B), los poliisocianatos están modificados preferentemente de manera hidrófila. Para ello se emplean según
 25 métodos en sí conocidos, poliisocianatos mencionados anteriormente hidrofílicos. La hidrofílicización puede tener lugar por ejemplo de manera aniónica, catiónica o no iónica a través de emulsionantes internos o externos.

Emulsionantes internos adecuados son por ejemplo aquellos que se describieron anteriormente en el componente (b1). Los poliisocianatos, que se hidrofílicizaron mediante grupos carboxilo, pueden incorporarse con agitación
 30 después de la neutralización de los grupos carboxilo de forma muy finamente dividida en sistemas acuosos, sin que sean necesarias altas fuerzas de cizalladura. Además pueden emplearse poliisocianatos modificados de manera hidrófila por poliéter. La producción de poliisocianatos dispersables en agua de este tipo se explica en detalle por ejemplo en el documento EP-A 0 959 087 (página 2, líneas 25- 46) y el documento EP-A 1 065 228 (página 4 línea 43 a página 10 línea 35).

Así mismo emulsionantes internos adecuados son los poliisocianatos emulsionables en agua hidrofílicos de manera iónica descritos en el documento EP-A 0 703 255, que contienen como emulsionantes productos de
 35 reacción de poliisocianato y cualquier compuesto hidroxil-, mercapto- o aminofuncionales con al menos un grupo ácido sulfúrico o su anión. Como componentes estructurales de ácido sulfúrico preferidos para la producción de los emulsionantes se mencionan a este respecto ácidos hidroxisulfónicos con grupos OH unidos de manera alifática o las sales de tales ácidos hidroxisulfónicos, por ejemplo polietersulfonatos especiales, tal como se comercializan por ejemplo con el nombre Tegomer® (Th. Goldschmidt AG, Essen, DE), aductos de bisulfito sobre alcoholes insaturados, ácido hidroxietan- e hidroxipropansulfónico así como aminosulfobetainas, que pueden producirse mediante cuaternización de aminoalcoholes terciarios con 1,3-propansulfona. Se prefieren también ácidos 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico y ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico o sus sales como componentes de hidrofílicización.

Emulsionantes externos adecuados son por ejemplo alquilarilsulfonatos, alquilfenolpolietersulfatos aniónicos, tales como aquellos a base de alquilsulfato, tal como se indican por ejemplo en Houben-Weyl, Methoden der organischen
 45 Chemie, volúmenes de ampliación y volúmenes sucesivos, 4ª edición, volumen E 20, 1987 (parte 1, páginas 259 a 262) o alquilpolietersulfatos o emulsionantes no iónicos, tales como por ejemplo los productos de alcoxilación, preferentemente etoxilación de alcanoles, fenoles o ácidos grasos.

Es además posible que los poliisocianatos descritos presenten adicionalmente grupos insaturados, preferentemente grupos acrilato o metacrilato. Tales poliisocianatos son en sí conocidos y se describen por ejemplo en el documento
 50 USA 6.335.381 (página 2, línea 43 a página 8, línea 48). Se obtienen por ejemplo mediante reacción parcial de los poliisocianatos mencionados anteriormente con compuestos de acrilato o metacrilato hidroxifuncionales, tales como por ejemplo acrilato de hidroxietilo o triacrilato de pentaeritritol. Se emplean a este respecto preferentemente compuestos de acrilato con una funcionalidad hidroxilo media entre 0,2 y 2, preferentemente entre 0,4 y 1,2.

Los poliisocianatos (A') presentan un contenido en NCO del 1 % al 50 %, preferentemente del 8 % al 25 %. Pueden diluirse dado el caso con un disolvente miscible con agua, pero inerte frente a isocianatos.

Preferentemente se emplean poliisocianatos hidrofílicos por emulsionantes internos, poliisocianatos de manera especialmente preferente que contienen alofanato, poliisocianatos hidrofílicos con poliéter, que se describen por ejemplo en el documento EP-A 1 065 228 (página 4 línea 43 a página 10 línea 35). Preferentemente del 60 al 99 % en moles del poliéter está unido al poliisocianato a través de grupos alofanato.

- 5 Poliisocianatos bloqueados (A") adecuados, que se emplean los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención, son poliisocianatos bloqueados dispersables en agua o solubles en agua.

Poliisocianatos bloqueados (A") dispersables en agua o solubles en agua adecuados se obtienen mediante reacción de

- 10 (A"1) al menos un poliisocianato con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática,

(A"2) al menos un compuesto iónico o potencialmente iónico y/o no iónico,

(A"3) al menos un agente de bloqueo,

(A"4) opcionalmente una o varias mono- o poliaminas (ciclo)alifáticas con 1 a 4 grupos amino del intervalo de peso molecular de 32 a 300,

- 15 (A"5) opcionalmente uno o varios alcoholes polihidroxilados con 1 a 4 grupos hidroxilo del intervalo de peso molecular de 50 a 250 y

(A"6) opcionalmente uno o varios compuestos que contienen grupos isocianato-reactivos e insaturados.

Los poliisocianatos (A") pueden contener opcionalmente agentes de estabilización (A"7) y otros adyuvantes así como opcionalmente disolventes (A"8).

- 20 Los poliisocianatos bloqueados dispersables en agua o solubles en agua (A") están contruidos a partir del 20 al 80 % en peso, preferentemente del 25 al 75 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 70 % en peso del componente (A"1), del 1 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 35 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 30 % en peso del componente (A"2), del 15 al 60 % en peso, preferentemente del 20 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 25 al 45 % en peso del componente (A"3), del 0 al 15 % en peso, preferentemente del 0 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 5 % en peso del componente (A"4), del 0 al 15 % en peso, preferentemente del 0 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 5 % en peso del componente (A"5), del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 0 % en peso del componente (A"6) así como del 0 al 15 % en peso, preferentemente del 0 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 5 % en peso del componente (A"7) y opcionalmente del 0 al 20 % en peso, preferentemente del 0 al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 10 % en peso del componente (A"8), sumando el total de los componentes el 100 % en peso.

- 35 Los poliisocianatos bloqueados dispersables en agua o solubles en agua (A") pueden usarse en los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención como solución o dispersión acuosa. La solución o dispersión de los poliisocianatos presenta un contenido en sólidos entre el 10 y el 70 % en peso, preferentemente del 20 al 60 % en peso y de manera especialmente preferente del 25 al 50 % en peso y el porcentaje de (A"8) en la composición total es preferentemente inferior al 15 % en peso y de manera especialmente preferente inferior al 10 % en peso y de manera muy especialmente preferente inferior al 5 % en peso.

- 40 Los poliisocianatos (A"1) usados para la producción de los poliisocianatos bloqueados (A") presentan una funcionalidad NCO (media) de 2,0 a 5,0, preferentemente de 2,3 a 4,5, un contenido en grupos isocianato del 5,0 al 27,0 % en peso, preferentemente del 14,0 al 24,0 % en peso y un contenido en diisocianatos monoméricos inferior al 1 % en peso, preferentemente inferior al 0,5 % en peso. Los grupos isocianato de los poliisocianatos (A"1) se encuentran en al menos el 50 %, preferentemente en al menos el 60 % y de manera especialmente preferente en al menos el 70 % en forma bloqueada.

- 45 Poliisocianatos (A"1) adecuados para la producción de los poliisocianatos bloqueados (A") son los poliisocianatos mencionados en (A') producidos mediante modificación de diisocianatos sencillos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, a partir de al menos dos diisocianatos con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintriona, tal como se describen a modo de ejemplo por ejemplo en J. Prakt. Chem. 336 (1994) páginas 185-200.

- 50 Compuestos adecuados para el componente (A"2) son compuestos iónicos o potencialmente iónicos y/o no iónicos tal como se describieron ya en el componente (b1).

El componente (A"2) es preferentemente una combinación de agentes de hidrofílicación no iónicos e iónicos. Se prefieren especialmente combinaciones de agentes de hidrofílicación no iónicos y aniónicos.

Como ejemplo de agentes de bloqueo (A"3) se mencionan: alcoholes, lactamas, oximas, éster malónico,

5 acetoacetato de alquilo, triazoles, fenoles, imidazoles, pirazoles así como aminas, tales como por ejemplo butanonoxima, diisopropilamina, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, éster dietílico de ácido malónico, acetoacetato, acetonoxima, 3,5-dimetilpirazol, ϵ -caprolactama, N-terc-butil-bencilamina o cualquier mezcla de estos agentes de bloqueo. Preferentemente se usan butanonoxima, 3,5-dimetilpirazol, ϵ -caprolactama, N-terc-butil-bencilamina como agente de bloqueo (A"3). Agentes de bloqueo (A"3) especialmente preferidos son butanonoxima y ϵ -caprolactama.

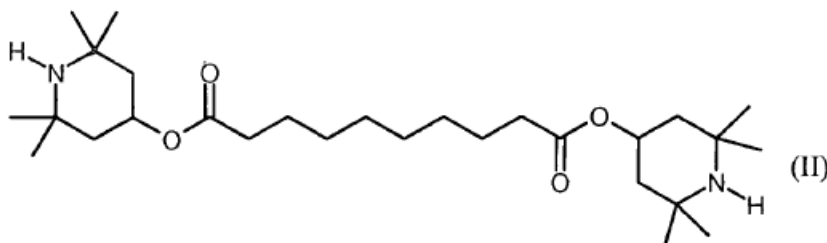
10 Como componente (A"4) se tienen en cuenta sustancias mono-, di-, tri-, y/o tetra-aminofuncionales del intervalo de peso molecular hasta 300, tales como por ejemplo etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,3-, 1,4- y 1,6-diaminohexano, 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminoetil-ciclohexano (IPDA), 4,4'-diaminodieciclohexilmetano, 2,4- y 2,6-diamino-1-metil-ciclohexano, 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-dieciclohexilmetano, 1,4-bis-(2-amino-prop-2-il)-ciclo-hexano o mezclas de estos compuestos

En el caso del componente (A"5) se trata de sustancias mono-, di-, tri- y/o tetra-hidroxifuncionales del peso molecular hasta 250, tales como por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, los hexanotrioles isoméricos, pentaeritritol o mezclas de estos compuestos.

15 Como componente (A"6) se hacen reaccionar compuestos hidroxifuncionales y (met)acrilofuncionales con los isocianatos. Tales compuestos están descritos a modo de ejemplo anteriormente como constituyentes del componente (b2). Se prefieren compuestos con una funcionalidad hidroxilo media de 0,2 a 2, de manera especialmente preferente de 0,7 a 1,3. Se prefieren especialmente (met)acrilato de 2-hidroxietilo, monoacrilatos de poli(ϵ -caprolactona), tales como por ejemplo Tone M100[®] (Union Carbide, EE.UU.), acrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, diacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de glicerol, triacrilato de pentaeritritol o pentaacrilato de dipentaeritritol.

25 Los poliisocianatos bloqueados (A") pueden contener opcionalmente un agente de estabilización o mezcla de agentes de estabilización (A"7). Compuestos adecuados (A"7) son por ejemplo antioxidantes tales como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, absorbedores UV del tipo 2-hidroxifenil-benzotriazol o agentes fotoprotectores del tipo de compuestos HALS u otros agentes de estabilización habituales en el comercio, tal como se describen por ejemplo en "Lichtschutzmittel für Lacke" (A. Valet, Vincentz Verlag, Hannover, 1996,) y "Stabilization of Polymeric Materials" (H. Zweifel, Springer Verlag, Berlín, 1997, apéndice 3, páginas 181-213).

30 Se prefieren mezclas de agentes de estabilización, que presentan compuestos con un resto 2,2,6,6-tetrametilpiperidinilo, (HALS). El nitrógeno del piperidinilo del anillo de HALS no está sustituido y no presenta una estructura de hidrazida. Se prefiere especialmente un compuesto de fórmula (II),

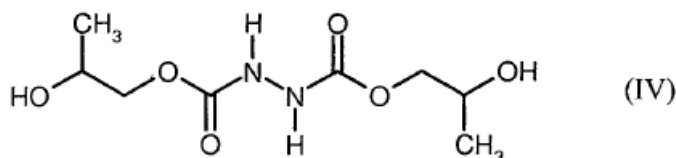


que se comercializa por ejemplo con el nombre Tinuvin[®] 770 DF por la empresa Ciba Spezialitäten (Lampertheim, DE).

35 Idealmente, los compuestos mencionados anteriormente se combinan con sustancias que disponen de estructuras de hidrazida, tales como por ejemplo hidrazidas y dihidrazidas ácidas, tales como por ejemplo hidrazida de ácido acético hidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido o también aductos de hidrazina de y carbonatos cíclicos, tal como se mencionan por ejemplo en el documento EP-A 654 490 (página 3, línea 48 a página 4 línea 3). Preferentemente se usa dihidrazida de ácido adípico y un aducto de 2 moles de carbonato de propileno y 1 mol de hidrazina de fórmula general (III),

40
$$-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}- \quad (\text{III})$$

Se prefiere especialmente el aducto de 2 moles de carbonato de propileno y 1 mol de hidrazina de fórmula general (IV):



Como disolventes orgánicos (A"8) son adecuados los disolventes para lacas habituales en sí, tales como por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, 1-metoxipropil-2-acetato, 3-metoxi-n-butylacetato, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno o aguarrás mineral. Mezclas, que contienen sobre todo compuestos aromáticos sustituidos superiores, tal como se encuentran en el mercado con los nombres Solvent nafta, Solvesso[®] (Exxon Chemicals, Houston, EE.UU.), Cypar[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Cyclo Sol[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Tolu Sol[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Shellsol[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), son así mismo adecuadas. Otros disolventes son por ejemplo éster de ácido carbónico, tales como dimetilcarbonato, dietilcarbonato, 1,2-etilencarbonato y 1,2-propilencarbonato, lactonas, tales como β-propiolactona, γ-butirolactona, ε-caprolactona, ε-metilcaprolactona, diacetato de propilenglicol, dietilenglicoldimetil éter, dipropilenglicoldimetil éter, acetato de dietilenglicoletil- y -butil éter, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama o cualquier mezcla de tales disolventes. Disolventes preferidos son acetona, 2-butanona, 1-metoxipropil-2-acetato, xileno, tolueno, mezclas, que contienen sobre todo compuestos aromáticos sustituidos superiores, tal se encuentran en el mercado por ejemplo con los nombres Solvent nafta, Solvesso[®] (Exxon Chemicals, Houston, EE.UU.), Cypar[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Cyclo Sol[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Tolu Sol[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Shellsol[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), así como N-metilpirrolidona. Se prefieren especialmente acetona, 2-butanona y N-metilpirrolidona.

La producción de los poliisocianatos bloqueados (A") puede tener lugar de acuerdo con métodos conocidos del estado de la técnica (por ejemplo en el documento DE-A 2 456 469, columnas 7-8, Ejemplo 1-5 y el documento DE-A 2 853 937 páginas 21-26, Ejemplo 1-9).

Los poliisocianatos bloqueados dispersables en agua o solubles en agua (A") pueden hacerse reaccionar por ejemplo mediante reacción de los componentes (A"1), (A"2), (A"3) y opcionalmente (A"4) a (A"7) en cualquier orden opcionalmente con ayuda de un disolvente orgánico (A" 8).

Preferentemente se hace reaccionar en primer lugar (A"1) con opcionalmente una parte, preferentemente la parte no iónica del componente (A"2) así como opcionalmente (A"4) y (A"5). A continuación tiene lugar el bloqueo con el componente (A"3) y después de esto la reacción con la parte que contienen grupos iónicos del componente (A"2). Opcionalmente, a la mezcla de reacción pueden añadirse disolventes orgánicos (A"8). En una etapa adicional se agrega opcionalmente también el componente (A"7).

La producción de la solución o dispersión acuosa de los poliisocianatos bloqueados (A") tiene lugar a continuación, convirtiéndose los poliisocianatos bloqueados dispersables en agua o bien mediante incorporación en agua o mediante adición de agua en una dispersión o solución acuosa. El disolvente orgánico (A"8) usado opcionalmente puede eliminarse por destilación a continuación de la dispersión. Preferentemente se prescinde del uso de disolvente (A" 8).

Los poliisocianatos bloqueados solubles en agua o dispersables en agua mencionados anteriormente pueden contener también grupos insaturados, capaces de polimerización por radicales. Para ello, los poliisocianatos pueden bloquearse en primer lugar en parte antes de la dispersión, emulsión o disolución en agua y entonces hacerse reaccionar con grupos isocianato-reactivos e insaturados (A"6) o los poliisocianatos se hacen reaccionar en primer lugar con grupos isocianato-reactivos e insaturados (A"6) y entonces con los agentes de bloqueo (A"3).

Para la producción de la solución o dispersión acuosa de los poliisocianatos bloqueados (A") se emplean en general cantidades de agua tales que las dispersiones resultantes presenten un contenido en sólidos del 10 al 70 % en peso, preferentemente del 20 al 60 % en peso y de manera especialmente preferente del 25 al 50 % en peso.

Como iniciadores (C) para una polimerización por radicales pueden emplearse iniciadores activables por radiación y/o térmicamente. Fotoiniciadores, que se activan mediante luz UV o visible, se prefieren en este sentido. Los fotoiniciadores son compuestos en sí conocidos, comercialmente disponibles, diferenciándose entre iniciadores unimoleculares (tipo I) y bimoleculares (tipo II). Sistemas (tipo I) adecuados son compuestos de cetona aromáticos, tales como por ejemplo benzofenonas en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. Además son adecuados iniciadores (tipo II) tales como benzoína y sus derivados, bencilcetal, óxidos de acilfosfina, por ejemplo óxido de 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, éster de ácido fenilglioxílico, alcanforquinona, α-aminoalquilfenonas, α,α-dialcoxiacetofenonas y α-hidroxi alquilfenonas. Se prefieren fotoiniciadores que pueden incorporarse fácilmente en agentes de recubrimiento acuosos. Productos de este tipo son por ejemplo Irgacure[®] 500, Irgacure[®] 819 DW (empresa Ciba, Lampertheim, DE), Esacure[®] KIP (empresa Lamberti, Aldizzate, Italia). Pueden emplearse también mezclas de estos compuestos.

Si el endurecimiento se inicia térmicamente, son adecuados peroxi-compuestos tales como diacilperóxidos por ejemplo peróxido de benzoilo, alquilhidroperóxido tal como diisopropilbencenomonohidroperóxido, perésteres alquílicos tales como perbenzoato de terc-butilo, dialquilperóxidos tales como peróxido de di-terc-butilo, carbonatos de peróxido tales como carbonato de dicetilperóxido, peróxidos inorgánicos tales como peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio o también azocompuestos tales como 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamidas], 1-[(ciano-1-metil-etil)azo]formamidas, 2,2'-azobis(N-butyl-2-metilpropionamidas), 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metilpropionamidas), 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxi-butil)]-propionamidas}, 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-

hidroxibutil)]propionamidas, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxi-etil]propionamidas, además también benzpinacol. Se prefieren compuestos que son solubles en agua o que se encuentran como emulsiones acuosas. Estos formadores de radicales pueden combinarse de manera conocida con aceleradores.

5 Así mismo es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de los agentes de recubrimiento acuosos de acuerdo con la invención, caracterizado porque los constituyentes (I), (II) y (III) se mezclan entre sí sucesivamente en cualquier orden o al mismo tiempo. Si los agentes de recubrimiento contienen un poliisocianato (A'), que presenta aún grupos isocianato libres, no bloqueados, entonces tienen un vida útil de 1 a 96, preferentemente de 4 a 24 horas, en la que debería tener lugar el procesamiento. Por lo tanto, se prefiere mezclar los constituyentes de (II) solo tan poco antes de la aplicación como sea posible con (I). Si los agentes de recubrimiento no contienen ningún grupo isocianato libre, en el caso del uso del componente (A"), entonces no tienen una vida útil y son estables en almacenamiento durante meses o más.

15 Es posible emplear los agentes de recubrimiento empleados para el procedimiento de acuerdo con la invención solos o con los aglutinantes conocidos en la tecnología de recubrimiento, coadyuvantes y agregados, en particular agentes fotoprotectores tales como absorbedores UV y aminos con impedimento estérico (HALS), además antioxidantes, materiales de relleno así como adyuvantes de laca, por ejemplo agentes antideposición, agentes de antiespumantes y/o humectantes, agentes de nivelación, diluyentes reactivos, plastificantes, catalizadores, disolventes auxiliares y/o espesantes y aditivos, tales por ejemplo dispersiones, pigmentos, colorantes o agentes de mateado. En particular son posibles sin problemas combinaciones con aglutinantes adicionales tales como dispersiones de poliuretano o dispersiones de poliacrilato, que pueden ser opcionalmente también hidroxifuncionales.

20 Los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención dan como resultado después de eliminar el agua ya sin adición de adyuvantes, revestimientos secos como el polvo a duros y que pueden cargarse mecánicamente. La eliminación del agua puede tener lugar mediante evaporación o secado forzado por ejemplo acción de calor, aire caliente y/o deshumidificado y/o radiación térmica. Mediante reticulación posterior inducida por radiación química y opcionalmente inducida térmicamente adicional, endurecen las películas dando revestimientos de laca especialmente valiosos, resistentes al rayado y resistentes a productos químicos. Preferentemente, tras la eliminación del agua se endurece en primer lugar por la luz UV o la luz del día, a continuación tiene lugar entre 0 °C y 200 °C, sin embargo preferentemente entre 20 °C y 100 °C, un endurecimiento posterior. Mediante el endurecimiento posterior se consigue también en zonas opcionalmente escasamente o no iluminadas, un endurecimiento del recubrimiento. Esto es en particular ventajoso cuando el sustrato no puede calentarse fuertemente, tal como por ejemplo madera. Mediante el uso de los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención se mejora también la adherencia al sustrato.

25 Así mismo, es objeto de la presente solicitud un procedimiento para la producción de recubrimientos, caracterizado porque los agentes de recubrimiento acuosos de acuerdo con la invención se aplican sobre un sustrato, se elimina el agua y a continuación se endurece.

30 Los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden aplicarse mediante las técnicas habituales sobre los más diversos sustratos, tal como por ejemplo mediante pulverización, laminación, aplicación con rasqueta, vertido, rociado, extensión o inmersión. Los sustratos se seleccionan del grupo madera, metal, plástico, papel, cuero, materiales textiles, fieltro, vidrio o sustratos minerales. Sustratos preferidos son madera, fibras de vidrio o de carbono.

35 Los grosores de capa aplicados (antes del endurecimiento) se encuentran normalmente entre 0,5 y 5000 µm, preferentemente entre 5 y 1500 µm, de manera especialmente preferente entre 15 y 1000 µm.

40 El endurecimiento por radiación tiene lugar preferentemente mediante acción de radiación de alta energía, es decir radiación UV o luz solar, por ejemplo luz en la longitud de onda de 200 a 700 nm, o mediante irradiación con electrones de alta energía (radiación electrónica, de 150 a 300 keV). Como fuentes de radiación para luz o luz UV sirven por ejemplo lámparas de vapor de mercurio de alta o media presión, pudiendo estar modificado el vapor de mercurio mediante dopado con otros elementos tales como galio o hierro. Así mismo son posibles láseres, lámparas pulsadas (con la denominación irradiadores flash UV), lámparas halógenas o irradiadores de exímero. Los irradiadores pueden estar equipados con filtros que impiden la salida de una parte del espectro de irradiador emitido. Por ejemplo, por ejemplo por motivos de la higiene en el trabajo deben separarse por filtración la radiación asociada al UV-C o UV-C y UV-B. Los irradiadores pueden estar instalados de forma móvil, de modo que el artículo que va a irradiarse se mueve por medio de un dispositivo mecánico pasando por la fuente de radiación o los irradiadores pueden ser móviles y el artículo que va a irradiarse no cambia su ubicación durante el endurecimiento. La dosis de radiación habitualmente suficiente para la reticulación en el endurecimiento por UV se encuentra en el intervalo de 80 a 5000 mJ/cm².

45 La irradiación puede llevarse a cabo, cuando sea apropiado, en ausencia de oxígeno, por ejemplo bajo una atmósfera de gas inerte o atmósfera reducida en oxígeno. Los gases inertes adecuados son preferentemente nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles o gases de la combustión. La irradiación puede también tener lugar cubriéndose de recubrimiento con medios que son transparentes para la radiación. Ejemplos de tales medios son,

por ejemplo, láminas de plástico, vidrio o líquidos tales como agua.

Según la dosis de radiación y las condiciones de endurecimiento, el tipo y la concentración de cualquier iniciador utilizado puede ser variado de una manera conocida para los expertos.

5 El endurecimiento se efectúa de manera especialmente preferente utilizando lámparas de mercurio de alta presión en instalaciones fijas. Los fotoiniciadores se emplean entonces en concentraciones del 0,1 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 al 3,0 % en peso, con respecto a los sólidos del recubrimiento. Para el endurecimiento de estos recubrimientos se prefiere utilizar una dosis de 200 a 3000 mJ/cm², medido en el intervalo de longitud de onda de 200 a 600 nm.

10 Es objeto de la invención también el uso de los agentes de recubrimiento acuosos de acuerdo con la invención en adhesivos, masas obturadoras y lacas, se prefiere el uso en lacas para el recubrimiento de madera, por ejemplo en recubrimiento de muebles o parquet así como el uso en encolados, preferentemente aprestos de fibras de vidrio.

Ejemplos:

Dispersiones de poliuretano de endurecimiento por UV (B)

Ejemplo 1:

15 Producción de un poliesteracrilato 1a) de manera análoga a DE-C 197 15 382 (página 5, línea 21 - 27), índice de OH: 160 mg de KOH/g, índice de acidez: 1 mg de KOH/g, viscosidad: 0,5 Pa s a 23 °C.

Producción de un poliesteracrilato 1b):

20 En un recipiente de reacción calentable con agitador, entrada de gas, medición de temperatura, separador de agua y refrigerador de reflujo se calientan a reflujo 98,1 g de anhídrido de ácido maleico, 739,2 g de un trimetilolpropano propoxilado 4 veces, 259,2 g de ácido acrílico, 10,5 g de monohidrato de ácido 4-toluenosulfónico, 3,2 g de 4-metoxifenol, 0,2 g de 2,5-di-terc-butil-hidroquinona y 448,3 g de isooctano con agitación e introducción de una corriente de gas de 1 l por hora. A de 100 °C a 105 °C se separa agua, hasta que se ha alcanzado un índice de acidez de 5 o inferior. A continuación se separa por destilación el disolvente a vacío. Resulta un poliesteracrilato de un índice de acidez de 4 mg de KOH/g, un índice de OH de 110 mg de KOH/g y una viscosidad de 1,6 Pa s a 23 °C.

25 *Producción de una dispersión de poliuretano:*

30 En un recipiente de reacción con agitador, termómetro interno y entrada de gas (corriente de aire 1 l/h) se disponen 278,9 g del poliesteracrilato 1b), 63,0 g del poliesteracrilato 1a), 8,5 g de neopentilglicol, 21,9 g de ácido dimetilolpropiónico, 0,5 g de dilaurato de dibutilestaño, 167,6 g de acetona, se mezcla con 101,8 g de Desmodur[®] W (diisocianato alifático; Bayer AG, Leverkusen, DE) y se calienta de tal manera que reina un reflujo constante de acetona. Se agita a esta temperatura hasta que la mezcla de reacción contiene un contenido en NCO del 1,8 ± 0,1 % en peso.

Entonces se enfría hasta 40 °C, y se añaden rápidamente 14,7 g de trietilamina. Después de 10 min se vierte la mezcla de reacción con agitación rápida en 883,2 g de agua de 20 °C. Después de que se ha formado la dispersión, se añaden 27,7 g de isoforondiamina en 77,0 g de agua.

35 Después de 30 min de agitación posterior sin calentamiento o enfriamiento se destila el producto a vacío (50 mbar, máx. 50 °C), hasta que se ha alcanzado un sólido del 39 ± 1 % en peso. La dispersión tiene un valor de pH de 8,0 y un tamaño de partícula medio de 159 nm (Medición por espectroscopía de correlación de láser: Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, RU). El producto tiene un contenido en grupos que presentan hidrógeno activo de 0,52 mmol/g.

40 **Ejemplo 2:**

Producción de una dispersión de poliuretano:

45 En un recipiente de reacción con agitador, termómetro interno y entrada de gas (corriente de aire 1 l/h) se disponen 169,0 g del epoxiacrilato hidroxifuncional Ebecryl[®] 600 (empresa UCB GmbH, Kerpen, DE), 34,5 g del poli(acrilato)diol Tegomer[®] BD 1000 (empresa Goldschmidt, Essen, DE), 9,8 g de neopentilglicol, 17,1 g de ácido dimetilolpropiónico, 0,4 g de dilaurato de dibutilestaño, 133,8 g de acetona, se mezcla con 113,7 g de Desmodur[®] I (diisocianato alifático; Bayer AG, Leverkusen, DE) y 56,6 g de Desmodur[®] H (diisocianato alifático; Bayer AG, Leverkusen, DE) y se calienta de tal manera que reina un reflujo constante de acetona. Se agita a esta temperatura hasta que la mezcla de reacción contiene un contenido en NCO del 4,0 ± 0,1 % en peso.

50 Entonces se enfría hasta 40 °C, y se añaden 495,1 g de acetona. Después de 5 min de agitación a 40 °C se agregan 15,84 g de etilendiamina en 63,7 g de agua. Tras alcanzarse un contenido en NCO < 0,1 % en peso se vierte la mezcla de reacción con agitación rápida en 580 g de agua de 20 °C.

Después de 30 min de agitación posterior sin calentamiento o enfriamiento se destila el producto a vacío (50 mbar, máx. 50 °C), hasta que se ha alcanzado un sólido del 39 ± 1 % en peso. La dispersión tiene un valor de pH de 8,9 y un tamaño de partícula medio de 262 nm (medición por espectroscopía de correlación de láser: Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, RU). El producto tiene un contenido en grupos que presentan hidrógeno activo de 0,2 mmol/g.

Ejemplo 3:

Producción de una dispersión de poliuretano:

En un recipiente de reacción con agitador, termómetro interno y entrada de gas (corriente de aire 1 l/h) se disponen 169,0 g del epoxiacrilato hidroxifuncional Ebecryl[®] 600 (empresa UCB GmbH, Kerpen, DE), 144,8 g del poliesterdiol de ácido adípico, hexanodiol y neopentilglicol de masa molar 1700, 3,9 g de neopentilglicol, 13,1 g de ácido dimetilolpropiónico, 0,3 g de dilaurato de dibutilestaño, 127,5 g de acetona, se mezcla con 47,2 g de Desmodur[®] I (diisocianato alifático; Bayer AG, Leverkusen, DE) y 77,9 g de Desmodur[®] H (diisocianato alifático; Bayer AG, Leverkusen, DE) y se calienta de tal manera que reina un reflujo constante de acetona. Se agita a esta temperatura hasta que la mezcla de reacción contiene un contenido en NCO del $3,2 \pm 0,1$ % en peso.

Entonces se enfría hasta 40 °C, y se añaden 481,7 g de acetona. Después de 5 min de agitación a 40 °C se añaden 12,75 g de etilendiamina en 38,3 g de agua. Tras alcanzarse un contenido en NCO < 0,1 % en peso se vierten con agitación rápida 625,6 g de agua de 20 °C a la mezcla de reacción.

Después de 30 min de agitación posterior sin calentamiento o enfriamiento se destila el producto a vacío (50 mbar, máx. 50 °C), hasta que se ha alcanzado un sólido del 39 ± 1 % en peso. La dispersión tiene un valor de pH de 8,9 y un tamaño de partícula medio de 110 nm (medición por espectroscopía de correlación de láser: Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, RU). El producto tiene un contenido en grupos que presentan hidrógeno activo de 0,03 mmol/g.

Ejemplo 4:

Producción de una dispersión de poliuretano

En un recipiente de reacción con agitador, termómetro interno y entrada de gas (corriente de aire 1 l/h) se disponen 298,0 g del poliesteracrilato 1a), y 27,0 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, DE, poliéter monofuncional a base de óxido de etileno / óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (OHZ = 25)) y se funde. Tras la adición de 168,6 g de isoforondiisocianato (Desmodur I[®], Bayer AG, DE) y 170,0 g de acetona se calienta la mezcla de reacción a temperatura de reflujo. Se agita a esta temperatura hasta que la mezcla de reacción contiene un contenido en NCO del 3,6 - 3,8 % en peso. Cuando se ha alcanzado el contenido en NCO, se disuelve el prepolímero en 350,0 g de acetona y se ajusta a 40 °C.

Entonces se añade una solución de 9,9 g de etilendiamina, 47,5 g de solución de AAS al 45 % ácido (2-(2-aminoetilamino)-jetanosulfónico, en agua, Bayer AG, Leverkusen, DE) y 67,6 g de agua en 2 min y se agita durante 5 min. A continuación se añaden 692,8 g de agua en el plazo de 10 min. La dispersión formada se agita adicionalmente a 40 °C hasta que por espectroscopía IR ya no puede detectarse ningún contenido en NCO en la dispersión.

El producto se destila a vacío a temperaturas inferiores a 50 °C hasta que se ha alcanzado un sólido del 39 %. La dispersión tiene un valor de pH de 7,0 y un tamaño de partícula medio de 86 nm (medición por espectroscopía de correlación de láser: Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, RU).

Ejemplo 5:

Producción de una dispersión de poliuretano

En un recipiente de reacción con agitador, termómetro interno y entrada de gas (corriente de aire 1 l/h) se disponen 298,0 g del poliesteracrilato 1a), 27,0 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, DE, poliéter monofuncional a base de óxido de etileno / óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (OHZ = 25)) y se funde. Tras la adición de 168,6 g de isoforondiisocianato (Desmodur I[®], Bayer AG, DE) y 170,0 g de acetona se calienta la mezcla de reacción a temperatura de reflujo. Se agita a esta temperatura hasta que la mezcla de reacción contiene un contenido en NCO del 4,2 - 4,4 % en peso. Cuando se ha alcanzado el contenido en NCO, se disuelve el prepolímero en 350,0 g de acetona y se ajusta a 40 °C.

Entonces se añade una solución de 11,4 g de etilendiamina, 36,9 g de solución de AAS al 45 % de ácido (2-(2-aminoetilamino)-jetanosulfónico, en agua, Bayer AG, Leverkusen, DE) y 63,7 g de agua en 2 min y se agita durante 5 min. A continuación se añaden 698,5 g de agua en el plazo de 10 min. La dispersión formada se agita adicionalmente a 40 °C hasta que por espectroscopía IR ya no puede detectarse ningún contenido en NCO en la dispersión.

El producto se destila a vacío a temperaturas inferiores a 50 °C hasta que se ha alcanzado un sólido del 39 %. La dispersión tiene un valor de pH de 6,6 y un tamaño de partícula medio de 113 nm (medición por espectroscopía de correlación de láser: Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, RU).

Ejemplo 6:

5 Producción de una dispersión de poliuretano

En un recipiente de reacción con agitador, termómetro interno y entrada de gas (corriente de aire 1 l/h) se disponen 298,0 g del poliésteracrilato 1a), 27,0 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, DE, poliéter monofuncional a base de óxido de etileno / óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (OHZ = 25)) y se funde. Tras la adición de 168,6 g de isoforondiisocianato (Desmodur I[®], Bayer AG, DE) y 170,0 g de acetona se calienta la mezcla de reacción a temperatura de reflujo. Se agita a esta temperatura hasta que la mezcla de reacción contiene un contenido en NCO del 4,2 - 4,4 % en peso. Cuando se ha alcanzado el contenido en NCO, se disuelve el prepolímero en 350,0 g de acetona y se ajusta a 40 °C.

Entonces se añade una solución de 12,1 g de etilendiamina, 31,7 g de solución de AAS al 45 % de ácido (2-(2-aminoetilamino-)jetanosulfónico, en agua, Bayer AG, Leverkusen, DE) y 61,7 g de agua en 2 min y se agita durante 5 min. A continuación se añaden 700,9 g de agua en el plazo de 10 min. La dispersión formada se agita adicionalmente a 40 °C hasta que por espectroscopía IR ya no puede detectarse ningún contenido en NCO en la dispersión.

El producto se destila a vacío a temperaturas inferiores a 50 °C hasta que se ha alcanzado un sólido del 39 %. La dispersión tiene un valor de pH de 6,8 y un tamaño de partícula medio de 83 nm (medición por espectroscopía de correlación de láser: Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, RU).

Ejemplo 7:

Producción de una dispersión de poliuretano

En un recipiente de reacción con agitador, termómetro interno y entrada de gas (corriente de aire 1 l/h) se disponen 139,0 g del poliéster PE 170 HN (éster a base de ácido adípico, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, MG = 1700, Bayer AG, Leverkusen, DE), 238,5 g del poliésteracrilato 1a), 27,0 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, DE, poliéter monofuncional a base de óxido de etileno / óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (OHZ = 25)) y se funde. Tras la adición de 168,6 g de isoforondiisocianato (Desmodur I[®], Bayer AG, DE) y 170,0 g de acetona se calienta la mezcla de reacción a temperatura de reflujo. Se agita a esta temperatura hasta que la mezcla de reacción contiene un contenido en NCO del 3,6 - 3,8 % en peso. Cuando se ha alcanzado el contenido en NCO, se disuelve el prepolímero en 350,0 g de acetona y se ajusta a 40 °C.

Entonces se añade una solución de 11,4 g de etilendiamina, 36,9 g de solución de AAS al 45 % de ácido (2-(2-aminoetilamino-)jetanosulfónico, en agua, Bayer AG, Leverkusen, DE) y 63,7 g de agua en 2 min y se agita durante 5 min. A continuación se añaden 817,7 g de agua en el plazo de 10 min. La dispersión formada se agita adicionalmente a 40 °C hasta que por espectroscopía IR ya no puede detectarse ningún contenido en NCO en la dispersión.

El producto se destila a vacío a temperaturas inferiores a 50 °C hasta que se ha alcanzado un sólido del 40 %. La dispersión tiene un valor de pH de 6,8 y un tamaño de partícula medio de 83 nm (medición por espectroscopía de correlación de láser: Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, RU).

Ejemplo 8:

40 Producción de una dispersión de poliuretano

En un recipiente de reacción con agitador, termómetro interno y entrada de gas (corriente de aire 1 l/h) se disponen 278,0 g del poliéster PE 170 HN (éster a base de ácido adípico, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, MG = 1700, Bayer AG, Leverkusen, DE), 179,0 g del poliésteracrilato 1a), 27,0 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, DE, poliéter monofuncional a base de óxido de etileno / óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (OHZ = 25)) y se funde. Tras la adición de 168,6 g de isoforondiisocianato (Desmodur I[®], Bayer AG, DE) y 170,0 g de acetona se calienta la mezcla de reacción a temperatura de reflujo. Se agita a esta temperatura hasta que la mezcla de reacción contiene un contenido en NCO del 3,3 - 3,5 % en peso. Cuando se ha alcanzado el contenido en NCO, se disuelve el prepolímero en 350,0 g de acetona y se ajusta a 40 °C.

Entonces se añade una solución de 11,4 g de etilendiamina, 36,9 g de solución de AAS al 45 % de ácido (2-(2-aminoetilamino-)jetanosulfónico, en agua, Bayer AG, Leverkusen, DE) y 63,7 g de agua en 2 min y se agita durante 5 min. A continuación se añaden 936,9 g de agua en el plazo de 10 min. La dispersión formada se agita adicionalmente a 40 °C hasta que por espectroscopía IR ya no puede detectarse ningún contenido en NCO en la dispersión.

El producto se destila a vacío a temperaturas inferiores a 50 °C hasta que se ha alcanzado un sólido del 40 %. La dispersión tiene un valor de pH de 6,7 y un tamaño de partícula medio de 176 nm (medición por espectroscopía de correlación de láser: Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, RU).

Ejemplo 9:

5 Producción de una dispersión de poliuretano

En un recipiente de reacción con agitador, termómetro interno y entrada de gas (corriente de aire 1 l/h) se disponen 418,0 g del poliéster PE 170 HN (éster a base de ácido adípico, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, MG = 1700, Bayer AG, Leverkusen, DE), 119,0 g del poliésteracrilato 1a), 27,0 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, DE, poliéter monofuncional a base de óxido de etileno / óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (OHZ = 25)) y se funde. Tras la adición de 168,6 g de isoforondiisocianato (Desmodur I[®], Bayer AG, DE) y 170,0 g de acetona se calienta la mezcla de reacción a temperatura de reflujo. Se agita a esta temperatura hasta que la mezcla de reacción contiene un contenido en NCO del 3,0 - 3,2 % en peso. Cuando se ha alcanzado el contenido en NCO, se disuelve el prepolímero en 350,0 g de acetona y se ajusta a 40 °C.

15 Entonces se añade una solución de 11,4 g de etilendiamina, 36,9 g de solución de AAS al 45 % de ácido (2-(2-aminoetilamino)-jetanosulfónico, en agua, Bayer AG, Leverkusen, DE) y 63,7 g de agua en 2 min y se agita durante 5 min. A continuación se añaden 1057,2 g de agua en el plazo de 10 min. La dispersión formada se agita adicionalmente a 40 °C hasta que por espectroscopía IR ya no puede detectarse ningún contenido en NCO en la dispersión.

20 El producto se destila a vacío a temperaturas inferiores a 50 °C hasta que se ha alcanzado un sólido del 40 %. La dispersión tiene un valor de pH de 6,7 y un tamaño de partícula medio de 192 nm (medición por espectroscopía de correlación de láser: Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, RU).

Poliisocianato bloqueado dispersable en agua (componente A')

Ejemplo 10:

25 Se agitan 154,1 g de un poliisocianato que contiene grupos biuret a base de 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido en NCO del 23,0 % con 6,3 g de poliéter LB 25 (Bayer AG, DE, poliéter monofuncional a base de óxido de etileno / óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (OHZ = 25)) durante 30 min a 100 °C. A continuación se añaden a 90 °C en el plazo de 20 min 60,6 g de butanonoxima, de modo que la temperatura de la mezcla de reacción no supera 110 °C. Se agita a 100 °C hasta que se ha alcanzado el valor de NCO teórico y después de enfría hasta 90 °C. Después de un tiempo de agitación posterior de 5 min se dosifica en el plazo de 2 min una mezcla de 22,0 g del agente de hidrofiliación KV 1386 (N-(2-aminoetil)-β-alanina, BASF AG, Ludwigshafen, DE) y 37,5 g de agua y se agita adicionalmente durante 7 min más a temperatura neutra. A continuación de esto tiene lugar la dispersión mediante adición de 485,5 g de agua. Tras un tiempo de agitación posterior de 4 h se obtiene una dispersión acuosa estable en almacenamiento con un contenido en sólidos del 29,8 %.

35 Agentes de recubrimiento a partir de dispersiones de poliuretano de endurecimiento por UV y poliisocianatos (A')

Ejemplo 11:

Producción de lacas pigmentadas:

Tabla 1: Producción de una pasta de pigmento mediante dispersión de los siguientes constituyentes en disolventor a 2000 rpm:

Sustancia	Función	Partes en peso	Fabricante
Agua		24,3	-----
Disperbyk [®]	Adyuvante de dispersión	7,5	BYK-Chemie GmbH (Wesel, DE)
Dehydran [®] 1293	Antiespumante	0,7	Cognis GmbH & Co. KG (Düsseldorf, DE)
R-KB-2	Pigmento de dióxido de titanio	50,5	Kerr McGee GmbH & Co. KG (Leverkusen, DE)
Blanc Fix [®]	Pigmento de dióxido de titanio	17,0	Sachtleben Chemie GmbH (Duisburg, DE)

40

Tabla 2: Fabricación de 5 lacas mediante dispersión de los siguientes constituyentes con un disolventor a 500 rpm:

Sustancia	Partes en peso	Fabricante
<i>Dispersión de poliuretano UV:</i> UV-PUR 1 UV-PUR 2 UV-PUR 3 UV-PUR 4 = Bayhydrol® UV VP LS 2317 (dispersión de poliuretano de endurecimiento por UV, aprox. al 37 % en agua, contenido en grupos que presentan hidrógeno activo de 0,0 mmol/g) UV-PUR 5 = Bayhydrol® UV VP LS 2280 (dispersión de poliuretano de endurecimiento por UV, aprox. al 39 % en agua, contenido en grupos que presentan hidrógeno activo de 0,2 mmol/g)	58,8	Ejemplo 1 Ejemplo 2 Ejemplo 3 Bayer AG, Lev., DE Bayer AG, Lev., DE
Butilglicol/agua 1:1	8,6	
Acemat® TS100 (Agente de mateado)	0,5	Degussa AG, Marl, DE
LancoWax® TF 1778 (Adyuvante de dispersión)	0,5	Langro-Chemie, Stuttgart, DE
Dehydran® 1293 (Antiespumante)	0,45	Cognis GmbH & CoKG, Düsseldorf, DE
Irgacure® 1700 (Fotoiniciador)	0,95	Ciba-Spezialitäten GmbH, Lampertheim, DE
BYK® 348 (Aditivo de nivelación)	0,5	BYK-Chemie GmbH, Wesel, DE
Tafigel® PUR 50 (Espesante)	0,3	Münzing-Chemie GmbH, Heilbronn, DE
Pasta de pigmento	29,4	Tabla 1

Endurecedor: Bayhydur® VP LS 2336, poliisocianato hidrofiliado libre de disolvente a base de hexametilendiisocianato, contenido en NCO del 16,2 % en peso, viscosidad 6800 mPas a 23 °C (Bayer AG, Leverkusen, DE)

Se aplicaron dos series de lacas. La primera serie como comparación solo con dispersiones de PUR de endurecimiento por UV como aglutinante. La segunda serie de acuerdo con la invención adicionalmente con 10 partes en peso del endurecedor. Por medio de una rasqueta manual se aplicaron películas de 150 µm de grosor de película húmeda sobre placas de fibra con lámina blanca (MDF). Se secó previamente durante 15 min a 20 °C y 45 min a 50 °C. A continuación se endureció en una instalación de endurecimiento por UV de la empresa IST (Nürtingen, DE) con un irradiador UV dopado con galio (tipo CK I) de una potencia de 80 W/cm de longitud de lámpara a una velocidad de avance de 2,5 m/min por luz UV. Las superficies de laca se cargaron durante siete días después del endurecimiento con distintos líquidos colorantes/productos químicos y a continuación se evalúa visualmente en cuanto a daños. Los resultados están resumidos en las Tablas 3 y 4:

Tabla 3: Serie 1 (no de acuerdo con la invención)

	UV-PUR 1	UV-PUR 2	UV-PUR 3	UV-PUR 4	UV-PUR 5
Etanol (6 h) al 50 %	4BL/2	4BL/2BL	5/5	5/5	4BL/2BL
Agua (16 h)	2BL/0	2BL/1BL	2BL/0	2BL/2BL	2BL/1BL
Vino tinto (6 h)	4BL/4	3BL/3	4BL/4	4BL/4BL	4BL/4BL
Café (16 h)	4BL/4	3BL/3	4/4	4BL/4	4BL/4

Tabla 4: Serie 2 (de acuerdo con la invención, adicionalmente 10 partes en peso de endurecedor)

	UV-PUR 1	UV-PUR 2	UV-PUR 3	UV-PUR 4	UV-PUR 5
Etanol (6 h) al 50 %	1/0	3/2	2/0	2/1	2/0
Agua (16 h)	0/0	1/0	0/0	1BL/0	0/0
Vino tinto (6 h)	4/4	3/2	4/4	4/2	3/2
Café (16 h)	4/4	1/1	4/4	4/4	3/3

Valoración:

- Nota 0: bien, ningún hallazgo
 Nota 6: Superficie de prueba totalmente destruida
 BL: Formación de ampollas
 Primera nota: Valoración inmediatamente después de la carga
 Segunda nota: 3 días después de la carga

Ejemplo 12:**10 Mejora de la adherencia sobre lámina de aluminio:**

Producción de una laca clara:

- 86,00 partes en peso de Bayhydrol® UV VP LS 2282 (dispersión de poliuretano de endurecimiento por UV, aprox. al 39 % en agua, Bayer AG, Leverkusen, DE), el producto tiene un contenido en grupos que presentan hidrógeno activo de 0,0 mmol/g.
 15 4,30 partes en peso de Bayhydrol® PR 340 (dispersión de poliéster-poliuretano alifático, aniónico no funcional aprox. al 40 % en agua, Bayer AG, Leverkusen, DE)
 0,40 partes en peso de BYK® 348
 0,80 partes en peso de Irgacure® 500
 8,40 partes en peso de Bayhydur® VP LS 2336, (poliisocianato hidrofílico libre de disolvente a base de hexametilendiisocianato, contenido en NCO del 16,2 % en peso, viscosidad 6800 mPas a 23 °C, Bayer AG, Leverkusen, DE)

De acuerdo con la invención:

- 25 Por medio de una rasqueta manual se aplicaron películas de 25 µm de grosor de película húmeda sobre lámina de aluminio. Se secó previamente durante 1 min a 50 °C. A continuación se endureció en una instalación de endurecimiento por UV de la empresa IST (Nürtingen, DE) con un irradiador UV de mercurio (tipo CK) de una potencia de 80 W/cm de longitud de lámpara a una velocidad de avance de 5 m/min por luz UV. Las superficies de laca se cargaron durante siete días después del endurecimiento y a continuación se examinaron visualmente en cuanto a daños.

Pruebas y resultados:

- 30 Resistencia térmica 1 segundo y 300 °C: bien
 Resistencia frente a esterilización (40 min a 125 °C, baño de agua valor de pH 8,0): bien
 Resistencia a la sequedad y a la humedad: bien

Comparación (no de acuerdo con la invención):

- 35 Los ensayos se repitieron sin adición del endurecedor Bayhydur® VP LS 2336. No se halló resistencia a la esterilización alguna y resistencia a la humedad alguna, es decir, las películas de laca se separaron de la lámina de aluminio.

Agentes de recubrimiento de dispersiones de poliuretano endurecibles por UV y poliisocianatos bloqueados dispersables en agua (A")**Ejemplo 13-15:**

- 40 Las composiciones de los agentes de recubrimiento se describen en las Tablas 5-8. La determinación de la mecánica del agente de recubrimiento tiene lugar en películas libres que se produjeron tal como sigue:

- 45 en un aplicador de película, compuesto por dos cilindros pulidos, que pueden ajustarse a una distancia exacta, se coloca un papel separador delante del cilindro posterior. Con un calibrador se ajusta la distancia entre el papel y el cilindro anterior. Esta distancia corresponde al grosor de película (húmeda) del recubrimiento resultante, y puede ajustarse sobre la velocidad de aplicación deseada de cada trazo. El recubrimiento es posible también consecutivamente en varios trazos. Para la aplicación de los trazos individuales se vierten los productos

(formulaciones acuosas se ajustan previamente mediante adición de amoniaco/poli(ácido acrílico) a una viscosidad de 4500 mPa·s⁻¹) en la hendidura entre papel y cilindro delantero, el papel se retira verticalmente hacia abajo, generándose sobre el papel la película correspondiente. Si deben aplicarse varios trazos, se seca cada trazo individual y se coloca el papel de nuevo.

- 5 La determinación del módulo del 100 %, tuvo lugar de acuerdo con la norma DIN 53504 en películas de 100 a 200 µm de grosor.

El almacenamiento de película en condiciones de hidrólisis tiene lugar de acuerdo con la norma DIN EN 12280-3. La determinación de la mecánica de estas muestras de película se lleva a cabo tras 24 h de almacenamiento en condiciones climáticas normales (20 °C y 65 % de humedad del aire) de acuerdo con la norma DIN 53504.

- 10 Los resultados de los ensayos de las propiedades mecánicas de las películas libres prueban que con el agente de recubrimiento expuesto anteriormente, según las condiciones de secado, pueden dirigirse selectivamente, separados entre sí.

1. Condiciones (comparación)

- secar 45 min a 20 °C

- 15 • secar 10 min a 80 °C

Tabla 5: Película húmeda de 500 µm aplicada sobre papel separador

Composición	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Dispersión de PUR UV			
Ejemplo 4 [g]	360,0		
Ejemplo 5 [g]		360,0	
Ejemplo 6 [g]			360,0
Poliisocianato A"			
Ejemplo 10 [g]	40,0	40,0	40,0
Irgacure® 500 [g]	2,8	3,0	3,0
Relación de mezcla	90:10	90:10	90:10
nfA de la mezcla [%]	34,4	38	37,7
Irgacure® 500 con respecto a nfA	2 %	2 %	2 %
Producción de las pastas			
Mezcla [g]	200,0	200,0	200,0
Amoniaco al 25 %	3 ml	2 ml	2 ml
Mirox® AM, 1:1 en H ₂ O	3 ml	3,5 ml	2 ml
Ensayos de tracción sobre películas libres			
Módulo 100 % [MPa]	0,4	0,5	0,4
Resistencia a la tracción [MPa]	0,5	0,6	0,6
Alargamiento de rotura [%]	450	590	610
14 días de hidrólisis	la película se ha corrido	la película se ha corrido	la película se ha corrido
Resistencia a la tracción [MPa]			
Alargamiento de rotura [%]			
nfA = parte no volátil Mirox® AM = espesante (Stockhausen, Krefeld, DE)			

2. Condiciones (Comparación)

- secar 45 min a 20 °C
- secar 10 min a 80 °C
- secar 30 min a 150 °C

20

Tabla 6: Película húmeda de 500 µm aplicada sobre papel separador

Composición	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Dispersión de PUR UV			
Ejemplo 4 [g]	360,0		
Ejemplo 5 [g]		360,0	
Ejemplo 6 [g]			360,0
Poliisocianato A"			
Ejemplo 10 [g]	40,0	40,0	40,0
Irgacure® 500 [g]	2,8	3,0	3,0
Relación de mezcla	90:10	90:10	90:10
nfA de la mezcla [%]	34,4	38	37,7
Irgacure® 500 con respecto a nfA	2 %	2 %	2 %
Producción de las pastas			
Mezcla [g]	200,0	200,0	200,0
Amoniaco al 25 %	3 ml	2 ml	2 ml
Mirox® AM, 1:1 en H ₂ O	3 ml	3,5 ml	2 ml
Ensayos de tracción sobre películas libres			
Módulo 100 % [MPa]	3	3,1	1,8
Resistencia a la tracción [MPa]	4,3	4,3	3,8
Alargamiento de rotura [%]	290	270	380
14 días de hidrólisis	la película se ha corrido	la película se ha corrido	la película se ha corrido
Resistencia a la tracción [MPa]			
Alargamiento de rotura [%]			

nfA = parte no volátil

Mirox® AM = espesante (Stockhausen, Krefeld, DE)

3. Condiciones (Comparación)

- 5
- secar 45 min a 20 °C
 - secar 10 min a 80 °C
 - secado UV: 2,5 m/min 80 W/cm

Tabla 7: Película húmeda de 500 µm aplicada sobre papel separador

Composición	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Dispersión de PUR UV			
Ejemplo 4 [g]	360,0		
Ejemplo 5 [g]		360,0	
Ejemplo 6 [g]			360,0
Poliisocianato A"			
Ejemplo 10 [g]	40,0	40,0	40,0
Irgacure® 500 [g]	2,8	3,0	3,0
Relación de mezcla	90:10	90:10	90:10
nfA de la mezcla [%]	34,4	38,0	37,7
Irgacure® 500 con respecto a nfA	2 %	2 %	2 %
Producción de las pastas			
Mezcla [g]	200,0	200,0	200,0
Amoniaco al 25 %	3 ml	2 ml	2 ml
Mirox® AM, 1:1 en H ₂ O	3 ml	3,5 ml	2 ml
Ensayos de tracción sobre películas libres			
Módulo 100 % [MPa]	5,6	3,6	3,4
Resistencia a la tracción [MPa]	6,8	4,4	4,6
Alargamiento de rotura [%]	120	120	140

(continuación)

Composición	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
14 días de hidrólisis			
Resistencia a la tracción [MPa]	11,7	9,2	9,2
Alargamiento de rotura [%]	120	130	140
4 semanas de hidrólisis			
Resistencia a la tracción [MPa]	11,5	9,3	9,6
Alargamiento de rotura [%]	100	120	130
6 semanas de hidrólisis			
Resistencia a la tracción [MPa]	11,9	11,5	11
Alargamiento de rotura [%]	140	160	160
8 semanas de hidrólisis			
Resistencia a la tracción [MPa]	8,7	7,7	9,9
Alargamiento de rotura [%]	140	180	160
10 semanas de hidrólisis			
Resistencia a la tracción [MPa]	5,9	3,9	8,1
Alargamiento de rotura [%]	170	210	170

nfA = parte no volátil

Mirox[®] AM = espesante (Stockhausen, Krefeld, DE)**4. Condiciones (de acuerdo con la invención)**

- 5
- secar 45 min a 20 °C
 - secar 10 min a 80 °C
 - secado UV: 2,5 m/min 80 W/cm
 - secar 30 min a 150 °C

Tabla 8: Película húmeda de 500 µm aplicada sobre papel separador

Composición	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Dispersión de PUR UV			
Ejemplo 4 [g]	360,0		
Ejemplo 5 [g]		360,0	
Ejemplo 6 [g]			360,0
Poliisocianato A"			
Ejemplo 10 [g]	40,0	40,0	40,0
Irgacure [®] 500 [g]	2,8	3,0	3,0
Relación de mezcla	90:10	90:10	90:10
nfA de la mezcla [%]	34,4	38,0	37,7
Irgacure [®] 500 con respecto a nfA	2 %	2 %	2 %
Producción de las pastas			
Mezcla [g]	200,0	200,0	200,0
Amoniaco al 25 %	3 ml	2 ml	2 ml
Mirox [®] AM, 1:1 en H ₂ O	3 ml	3,5 ml	2 ml
Ensayos de tracción sobre películas libres			
Módulo 100 % [MPa]	no medible	no medible	no medible
Resistencia a la tracción [MPa]	21	19,1	18,4
Alargamiento de rotura [%]	50	50	50
14 días de hidrólisis			
Resistencia a la tracción [MPa]	16,8	14,7	15,4
Alargamiento de rotura [%]	60	60	60
4 semanas de hidrólisis			
Resistencia a la tracción [MPa]	18	17,6	17
Alargamiento de rotura [%]	50	70	50
6 semanas de hidrólisis			
Resistencia a la tracción [MPa]	16,5	14,7	18,1
Alargamiento de rotura [%]	70	70	50

(continuación)

Composición	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
8 semanas de hidrólisis			
Resistencia a la tracción [MPa]	14,6	11,7	15,4
Alargamiento de rotura [%]	90	80	70
10 semanas de hidrólisis			
Resistencia a la tracción [MPa]	11,4	10,7	12,8
Alargamiento de rotura [%]	110	110	70

nfA= parte no volátil

Mirox[®] AM = espesante (Stockhausen, Krefeld, DE)

REIVINDICACIONES

1. Agentes de recubrimiento acuosos que contienen

(I) al menos un poliisocianato (A), **caracterizados porque** el poliisocianato (A) es un poliisocianato no bloqueado, modificado de manera hidrófila (A') o un poliisocianato bloqueado (A''),

5 (II) al menos un poliuretano (B) que contiene grupos polimerizables por radicales con un contenido de grupos que contienen átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff de 0 a 0,53 mmol/g, **caracterizados porque** el poliuretano (B) es un producto de reacción de

(a) uno o varios poliisocianatos

10 (b1) uno o varios compuestos de acción hidrofílica con grupos iónicos y/o que pueden convertirse en grupos iónicos, seleccionados del grupo que consiste en ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos, ácidos mono- y diahidroxifosfónicos, ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales, un producto de adición de isoforondiamina (IPDA) y ácido acrílico y sus sales alcalinas y/o de amonio, el aducto de bisulfito de sodio sobre buten-2-diol-1,4, polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, así como

15 componentes que pueden convertirse en grupos catiónicos tales como N-metil-dietanolamina, y/o grupos no iónicos, conteniendo los compuestos de acción hidrofílica de manera no iónica grupos poliéter y grupos reactivos con isocianato,

(b2) uno o varios compuestos con grupos polimerizables por radicales,

20 (b3) dado el caso uno o varios compuestos de polioli con un peso molecular medio de 50 a 500 y una funcionalidad hidroxilo mayor o igual a 2 y menor o igual a 3,

(b4) dado el caso uno o varios compuestos de polioli con un peso molecular medio de 500 a 13000 g/mol con una funcionalidad hidroxilo media de 1,5 a 2,5 y

(b5) dado el caso una o varias di- o poliaminas,

(III) un iniciador (C), que puede desencadenar una polimerización por radicales.

25 2. Agentes de recubrimiento acuosos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** el componente (I) es un poliisocianato no bloqueado, modificado de manera hidrófila (A').

3. Agentes de recubrimiento acuosos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizados porque** el poliisocianato (A') es poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos con isocianurato y/o estructura de biuret a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodihexilmetano.

30 4. Agentes de recubrimiento acuosos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados porque** el poliisocianato (A') es un poliisocianato hidrofílicado por emulsionantes internos.

5. Agentes de recubrimiento acuosos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados porque** el poliisocianato (A') es un poliisocianato que contiene alofanato, hidrofílicado con poliéter.

35 6. Agentes de recubrimiento acuosos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados porque** el poliisocianato (A'') es un poliisocianato bloqueado dispersable en agua o soluble en agua.

7. Agentes de recubrimiento acuosos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados porque** el iniciador (C) es un iniciador activable por radiación y/o térmicamente.

40 8. Procedimiento para la preparación de agentes de recubrimiento acuosos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los componentes (I), (II) y (III) se mezclan entre sí sucesivamente de manera aleatoria o al mismo tiempo.

9. Uso de los agentes de recubrimiento acuosos de acuerdo con la reivindicación 1 en adhesivos, masas obturadoras, encolados o lacas.

10. Procedimiento para la preparación de recubrimientos, **caracterizado porque** agentes de recubrimiento acuosos de acuerdo con la reivindicación 1 se aplican sobre un sustrato, se elimina el agua y a continuación se endurecen.

45 11. Procedimiento para la preparación de recubrimientos de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** los sustratos se seleccionan del grupo de madera, metal, plástico, papel, cuero, materiales textiles, fieltro, vidrio o sustratos minerales.

12. Procedimiento para la preparación de recubrimientos de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado porque** los sustratos son fibras de vidrio o de carbono.

50 13. Procedimiento para la preparación de recubrimientos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado porque** el endurecimiento tiene lugar mediante acción de radiación de alta energía.