

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 800**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/34 (2006.01)

C08G 18/72 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2008** **E 08001459 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020** **EP 1958974**

54 Título: **Dispersiones a base de poliisocianatos que pueden curarse por UV**

30 Prioridad:

09.02.2007 DE 102007006492

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

24.11.2020

73 Titular/es:

**COVESTRO INTELLECTUAL PROPERTY GMBH & CO. KG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**BLUM, HARALD, DR.;
LUEHMANN, ERHARD;
SOMMER, STEFAN, DR. y
IRLE, CHRISTOPH, DR.**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 795 800 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

Dispersiones a base de poliisocianatos que pueden curarse por UV

La invención se refiere a nuevas dispersiones que pueden curarse por UV a base de poliisocianatos, a un procedimiento para su preparación y al uso para la preparación de agentes de revestimiento, en particular de revestimientos para sustratos de tipo madera.

Las dispersiones que pueden curarse por UV según el estado de la técnica contienen muy frecuentemente componentes de poliésteracrilato como módulos esenciales. Estas estructuras de poliéster son puntos débiles potenciales, dado que los enlaces éster presentan una propensión inherente a la hidrólisis. Otras dispersiones según el estado de la técnica contienen cantidades mayores de partes constituyentes de poliéter, ya estén incorporadas en el polímero o como sustancias externas, que actúan como emulsionante o bien estabilizador. Tales estructuras de poliéter conducen, en particular en el caso de que estén contenidas cantidades más grandes, en los revestimientos con frecuencia a sensibilidades elevadas por ejemplo frente a líquidos colorantes y tienen también inconvenientes en la estabilidad frente a la intemperie, puede producirse el entizado del revestimiento.

En el documento EP 1 118 627 A1 se describen poliuretanos estables frente a la intemperie, que pueden dispersarse con agua, que pueden curarse por radiación, constituidos esencialmente por poliisocianatos alifáticos o alicíclicos, dioles cicloalifáticos y/o diaminas cicloalifáticas, compuestos que contienen grupos insaturados y compuestos con un grupo de acción dispersante. Los poliuretanos contienen dioles o diaminas de cadena corta, cicloalifáticos como componente de estructura esencial. Como posibles diaminas cicloalifáticas se mencionan metilen- o isopropilidenebis(ciclohexilamina), piperazina, 1,4-diaminociclohexano o 1,4-bisaminometilciclohexano. Como componente hidrófilo presentan éstos exclusivamente módulos de hidrofiliación iónica. Es desventajoso en los poliuretanos allí dados a conocer su alta proporción en dioles cicloalifáticos. Esto conduce a revestimientos con elasticidad solo muy limitada. Tales revestimientos no son adecuados por regla general para una aplicación sobre madera o plástico. Además no siempre es suficiente la reactividad de estas dispersiones para muchas aplicaciones, en particular en el revestimiento de la madera y de muebles industrial. Las durezas de péndulo obtenidas en los ejemplos (ejemplo 1: 114 segundos de péndulo) no son especialmente altas y no siempre son suficientes para revestimientos de madera.

El documento WO 01/23453 A1 describe dispersiones de poliuretano acuosas, que curan mediante radiación UV y térmicamente, que presentan además de dobles enlaces que pueden polimerizarse con radiación UV aún grupos isocianato bloqueados y además grupos hidroxilo libres. Tales sistemas de curado dual requieren para el curado mediante reacción de los grupos poliisocianato bloqueados temperaturas elevadas, por regla general por encima de 100 °C, de manera que la aplicación para sustratos sensibles a la temperatura tal como la madera o plásticos está muy limitada o bien no es posible. Se divulga el revestimiento de sustratos termoestables tal como bases metálicas para el lacado de automóviles. Una reacción de alargamiento de la cadena con di- o bien poliaminas para la construcción de poliuretanos de peso molecular superior no se divulga.

El documento EP 0 704 469 A2 divulga dispersiones de poliuretano acuosas, que pueden curarse con radiación, a base de poliésterpolioles con una distribución del peso molecular amplia, generada de manera dirigida. Se divulgan módulos para el alargamiento de la cadena solo como componente opcional.

Los documentos EP 0 704 469 A1, WO 2006/138557 A1, EP 0 742 239 A1 y US 2004/006152 A divulgan dispersiones acuosas, que pueden curarse mediante radiación rica en energía, en particular radiación UV.

El objetivo de la presente invención consistía en la facilitación de dispersiones acuosas, que pueden curarse mediante radiación rica en energía, en particular radiación UV, que mostraran una ignición marcada de sustratos de madera, que presentarían altas reactividades y permitieran la preparación de revestimientos con estabilidades frente a la hidrólisis excelentes, resistencia a productos químicos excelente, en particular frente a líquidos colorantes y durezas muy altas. Además debían poder prepararse tales dispersiones de manera sencilla y rápida, debían contener a ser posible pocas sustancias orgánicas volátiles tal como disolventes o agentes de neutralización y debían presentar una estabilidad frente a la dispersión excelente, en particular con respecto a modificaciones del tamaño de partícula promedio de las dispersiones en almacenamiento, sollicitación por cizallamiento y temperatura. Además deben presentar las dispersiones una buena capacidad de reemulsión, para que por ejemplo restos de película secados sobre instalaciones de aplicación puedan separarse de nuevo fácilmente mediante reemulsión con agua o bien con agua que contiene bajas cantidades de agente de neutralización, y dado el caso para que puedan usarse de nuevo.

Sorprendentemente se encontró que las dispersiones que pueden curarse por UV a base de poliisocianato, que como poliisocianato presentan poliisocianatos oligoméricos del hexametilendiisocianato con unidades estructurales de uretano, biuret, iminoxadiazindiona y/o isocianurato como componente de estructura y que contienen di-, poliaminas o hidroxiaminas como módulos de alargamiento de la cadena, cumplen el objetivo mencionado anteriormente.

Objeto de la invención son, por consiguiente, dispersiones acuosas que pueden curarse por UV a base de poliisocianato como aglutinante para la preparación de lacas, que contienen como componentes de estructura

a) del 35 al 75 % en peso de un componente poliisocianato a) con una funcionalidad promedio de al menos 2,2,

- que está constituido en al menos el 40 % en peso por poliisocianatos oligoméricos líquidos a base de hexametilendiisocianato con unidades estructurales de isocianurato, biuret, uretdiona, carbodiimida y/o iminooxadiazindiona y en como máximo el 60 % en peso por isoforondiisocianato, H6-2,4- o bien 2,6-tolulidendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano y/o 2,4'-diisocianato-diciclohexilmetano y/o 2,2'-diisocianato-diciclohexil-metano y/o 2,4- o bien 2,6-tolulidendiisocianato o bien sus productos de reacción con trimetilolpropano, butanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol o neopentilglicol,
- 5 b) del 10 al 50 % en peso de uno o varios compuestos con funcionalidad monohidroxi, que presentan grupos (met)acrilóilo,
- 10 c) del 1,5 al 19 % en peso de un componente c), conteniendo el componente c) al menos un componente c1), que actúa de manera hidrófila debido a grupos (potencialmente) iónicos incorporados y presenta al menos otro grupo reactivo frente a isocianato y al menos un componente c2), que contiene grupos que actúan de manera no iónicamente hidrófila y presenta al menos otro grupo reactivo frente a isocianato,
- 15 d) del 0,1 al 10 % en peso de una o varias aminas o hidroxiaminas di- y/o polifuncionales como agente alargador de la cadena, y
- 20 e) dado el caso otras sustancias monoméricas, oligoméricas y/o poliméricas, que dado el caso pueden presentar también otros grupos insaturados, seleccionados de dioles de bajo peso molecular y/o dioles poliméricos o epoxiacrilatos, esteracrilatos, poliesteracrilatos y/o productos de reacción de monoepóxidos con ácidos grasos insaturados,
- 25 complementándose los datos de porcentaje en a) a d) hasta el 100 % y encontrándose la relación de los equivalentes de los grupos isocianato del componente a) con respecto a la suma de los equivalentes de los grupos hidroxilo y/o amino reactivos frente a isocianato de los componentes b), c) y dado el caso e) entre 0,95:1 y 1,39:1, y presentando las dispersiones que pueden curarse por UV a base de poliisocianato mediante incorporación del componente c) índices de acidez de 0 a 26 mg de KOH/g de sustancia, con respecto al contenido en sólidos, encontrándose el contenido en grupos uretano en el intervalo del 8 al 30 % en peso, con respecto al contenido en sólidos, y conteniendo las dispersiones que pueden curarse por UV a base de poliisocianato menos del 5 % en peso de disolventes orgánicos.
- Las dispersiones de acuerdo con la invención presentan por consiguiente un polímero de poliacrilato de poliuretano, que mediante radiación rica en energía o por ejemplo mediante adición de agentes endurecedores peroxídicos o agentes endurecedores de base azoica contiene grupos acrilato que pueden polimerizarse y no contienen ya grupos isocianato libres.
- 30 Las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato contienen del 35 al 75 % en peso, preferentemente del 40 al 75 % en peso, de manera especialmente preferente del 45 al 75 % en peso de componente a), del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 12 al 35 % en peso, de manera especialmente preferente del 14 al 32 % en peso de componente b),
- 35 del 1,5 al 19 % en peso, preferentemente del 2 al 13 % en peso, de manera especialmente preferente del 2 al 9 % en peso de componente c), del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 9 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 5 % en peso de componente d), complementándose los datos de porcentaje en a) a d) hasta el 100 %.
- 40 En una forma de realización preferente, las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato contienen del 0,5 al 40 % en peso, preferentemente del 0,5 al 25 % en peso de componente e).
- Las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato contienen preferentemente al menos un iniciador y dado el caso otros coadyuvantes y aditivos, que permiten o bien aceleran un curado con radiación rica en energía, tal como por ejemplo haces de electrones o rayos UV.
- 45 Las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato presentan mediante incorporación del componente c) índices de acidez de 0 a 26, preferentemente de 3 a 20 y de manera especialmente preferente de 5 a 16 mg de KOH/g de sustancia, con respecto al contenido en sólidos.
- El contenido en grupos uretano (PM de grupo uretano = 59 g/mol) se encuentra en el intervalo del 8 al 30 % en peso, preferentemente del 15 al 25 % en peso, con respecto al contenido en sólidos.
- 50 Los poliisocianatos a) adecuados son junto con el poliisocianato oligomérico del hexametilendiisocianato con unidades estructurales de uretano, biuret, iminooxadiazindiona y/o isocianurato al menos poliisocianatos difuncionales tal como por ejemplo 1,4-, 1,3-, y/o 1,2-ciclohexanodiisocianato, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1-metil-2,6-diisocianato-ciclohexano, tetrametilendiisocianato, octametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, H₆- 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,2'-diisocianatodifenilmetano, meta- y/o para-xililendiisocianato, 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno, isopropenildimetiltolulendiisocianato, α,α,α,α'-tetra-metil-m- y/o p-xililendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato,
- 55

trimetilhexandiisocianato, tetrametilhexandiisocianato, nonantriisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato), 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano y/o 2,4'-diisocianato-diciclohexilmetano y/o 2,2'-diisocianato-diciclohexilmetano así como mezclas de estos diisocianatodiclohexilmetanos y sus derivados sustituidos con mono- y dimetilo, y/o productos de reacción de funcionalidad superior, homólogos, oligómeros y/o polímeros de los poliisocianatos al menos difuncionales mencionados con unidades estructurales de uretano, biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminooxadiazindiona y/o uretdiona. Pueden usarse de manera conjunta proporcionalmente también isocianatos monofuncionales, tal como por ejemplo estearilisocianato, butilisocianato, fenilisocianato, u otros tal como por ejemplo 3-isocianatopropil-trialcoxisilano.

La funcionalidad promedio del componente poliisocianato a) asciende al menos a de 2,2 a 6, preferentemente de 2,4 a 5, de manera especialmente preferente de 2,6 a 4,5.

El componente poliisocianato a) presenta preferentemente una viscosidad inferior a 25000 mPas a 23 °C, de manera especialmente preferente inferior a 15000 mPas a 23 °C.

El componente poliisocianato a) está constituido en al menos el 40 % en peso por poliisocianatos oligoméricos líquidos a base de hexametilendiisocianato con unidades estructurales de isocianurato, biuret, uretdiona, carbodiimida y/o iminooxadiazindiona y en como máximo el 60 % en peso por isoforondiisocianato, H₆-2,4- o bien 2,6-toluilidendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano y/o 2,4'-diisocianato-diciclohexilmetano y/o 2,2'-diisocianato-diciclohexil-metano y/o 2,4- o bien 2,6-toluilidendiisocianato o bien sus productos de reacción con trimetilopropano, butanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol o neopentilglicol.

Preferentemente, el componente poliisocianato a) está constituido en al menos el 70 % en peso por poliisocianatos oligoméricos a base de hexametilendiisocianato con unidades estructurales de biuret, iminooxadiazindiona y/o isocianurato y en como máximo el 30 % en peso por isoforondiisocianato, 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano y/o 2,4'-diisocianatodiclohexilmetano y/o 2,2'-diisocianato-diciclohexil-metano y/o 2,4- o bien 2,6-toluilidendiisocianato.

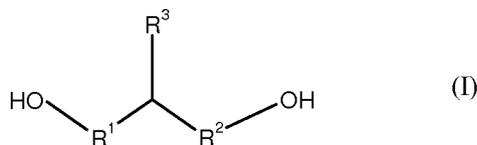
Los componentes b) adecuados son compuestos que presentan grupos (met)acrilóilo con funcionalidad monohidroxi tal como por ejemplo acrilato de hidroxietilo, acrilato de 2-/3-hidroxi propilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de 2-/3-/4-hidroxietilo, metacrilato de 2-/3-hidroxi propilo, metacrilato de 2-/3-/4-hidroxibutilo, productos de etoxilación y/o propoxilación de los hidroxiacrilatos o bien hidroximetacrilatos mencionados, productos de reacción de trimetilopropano, glicerol y/o pentaeritritol o bien sus productos de etoxilación y/o propoxilación con 2 o 3 equivalentes de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, productos de reacción de los hidroxiacrilatos o bien hidroximetacrilatos mencionados con caprolactona, productos de reacción de monoepóxidos tal como por ejemplo Cardura E10 ® [monoepóxido, Hexion Speciality Chemicals, Países Bajos] con ácido acrílico y/o ácido metacrílico y mezclas de los compuestos que presentan grupos (met)acrilóilo con funcionalidad monohidroxi mencionados.

Preferentemente se usan acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y/o acrilato de hidroxibutilo.

Las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato contienen al menos 2 componentes c) distintos que actúan de manera hidrófila, concretamente al menos un componente c1) con al menos un grupo reactivo frente a isocianato, preferentemente grupo aminor y/o hidroxilo, y al menos un grupo (potencialmente) incorporado (grupo salino), preferentemente grupo carboxilo, así como al menos un componente c2), que además de uno o dos, preferentemente un grupo reactivo frente a isocianato, presenta unidades estructurales de hidrofiliación no iónica, preferentemente a base de poli(óxido de alquileo).

Los componentes c1) adecuados son por ejemplo ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácido mono- y diaminosulfónicos así como ácidos mono- y dihidroxifosfónicos o ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales tal como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)-alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etansulfónico, ácido etilendiamin-propil- o -butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamin-etilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1) y sus sales alcalinas y/o de amonio; el aducto de bisulfito de sodio en buteno-2-diol-1,4, polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, por ejemplo descrito en el documento DE-A 2 446 440 (página 5-9, fórmula I-III) así como módulos que pueden transformarse en grupos catiónicos tal como N-metil-dietanolamina como componentes de estructura hidrófilos. Compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferentes son aquéllos que disponen de grupos carboxi o carboxilato y/o sulfonato y/o grupos amonio. Los compuestos iónicos especialmente preferentes son aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, tal como las sales de ácido 2-(2-amino-etilamino)-etansulfónico o del producto de adición de diaminas tal como por ejemplo etilendiamina o isoforondiamina y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1) así como el ácido dimetilolpropiónico.

Los componentes c2) de acción no iónicamente hidrófila son por ejemplo polioxialquilenéteres, que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen una proporción del 30 % en peso al 100 % en peso de módulos que se han derivado de óxido de etileno. Se tienen en cuenta poliéteres estructurados de manera lineal de una funcionalidad entre 1 y 3, sin embargo también compuestos de fórmula general (I),



en la que

R¹ y R² independientemente entre sí representan en cada caso un resto divalente alifático, cicloalifático o aromático con 1 a 18 átomos de C, que pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno y/o de nitrógeno, y
 5 R³ representa un resto poli(óxido de etileno) con alcoxi terminal.

Los compuestos de acción no iónicamente hidrófila son por ejemplo también poli(óxido de alquileo)polieteralcoholes, que presentan en promedio estadístico de 5 a 70 unidades de óxido de etileno por molécula, tal como son accesibles de manera en sí conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (descrito por ejemplo en
 10 Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, editorial Chemie, Weinheim pág. 31-38).

Las moléculas iniciadoras adecuadas son por ejemplo monoalcoholes saturados tal como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los isómeros de pentanoles, 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 tetrahidrofurfúrico, dietilenglicolmonoalquiléteres tal como por ejemplo dietilenglicolmonobutiléter, alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleínico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles isoméricos o metoxifenoles, alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anísico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitlohexilamina y aminas secundarias heterocíclicas tal como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Las moléculas iniciadoras preferentes son monoalcoholes saturados. De manera especialmente preferente se usa dietilenglicolmonometil-, -monoetil- o bien - monobutiléter como molécula iniciadora.

Los óxidos de alquileo 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 alquileo)polieteralcoholes se trata o bien de poli(óxido de etileno)poliéteres puros o poli(óxido de alquileo)poliéteres mixtos, cuyas unidades de óxido de alquileo están constituidas en al menos el 30 % en mol, preferentemente en al menos el 50 % en mol por unidades de óxido de etileno.

Los compuestos no iónicos c1) preferentes son poli(óxido de alquileo)poliéteres con funcionalidad monohidroxi, que presentan al menos el 75 % en mol de unidades de óxido de etileno, de manera especialmente preferente el 100 % en mol de unidades de óxido de etileno y un peso molecular de 350 a 2500, de manera especialmente preferente de
 30 500 a 1100 g/mol.

Se prefiere el uso de una mezcla de componentes c1) y c2), de manera especialmente preferente el uso del 1 al 8 % en peso de una mezcla de sales de ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico y/o del producto de adición de diaminas, tal como etilendiamina o isoforondiamina, con ácido acrílico y/o ácido dimetilolpropiónico como componente c1) con al menos un poli(óxido de alquileo)poliéter con funcionalidad monohidroxi del peso molecular de 500 a
 35 1100 g/mol como c2).

Los componentes d) que van a usarse conjuntamente adecuados son aminas o bien hidroxiaminas di- y/o trifuncionales, que sirven para el alargamiento de la cadena o bien para la formación del peso molecular. Mediante la reacción de alargamiento de la cadena entre los grupos amino y los grupos isocianato se forman unidades estructurales de urea en las dispersiones de poliacrilato de poliuretano. Proporcionalmente pueden usarse de manera conjunta también hidroxiaminas con solo un grupo amino o bien monoaminas, que actúan entonces como interruptores de la cadena.

A modo de ejemplo se menciona como componentes d) etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1,4-butandiamina, hidrazina (hidratada), poli(óxidos de etileno) o poli(óxidos de propileno) con funcionalidad amino, que pueden obtenerse por ejemplo con el nombre Jeffamin®, (empresa Huntsman Corp. Europe, Bélgica), mono-
 45 diaminas que contienen grupos alcoxisilano, dietilentriamina, monoaminas tal como por ejemplo butilamina o dietilamina, trielentetramina, isoforonadiazina, hidroxiaminas tal como por ejemplo dietanolamina, hidroxietilendiamina y bishidroxietilendiamina.

Se prefieren diaminas alifáticas lineales tal como etilendiamina, hidrazina (hidratada) o 1,6-hexametilendiamina así como dado el caso triaminas alifáticas tal como dietilentriamina.

Se usa componente d) en cantidades tales que el grado de alargamiento de la cadena ascienda a del 30 al 200 %.

Como grado de alargamiento de la cadena se define la relación de la cantidad de equivalentes de grupos amino del componente d) con respecto a la cantidad de los equivalentes de grupos isocianato del prepolímero A), que se obtiene mediante reacción de los componentes a), b), c) y dado el caso e). Un grado de alargamiento de la cadena del 100 % de acuerdo con esta definición se obtiene cuando la cantidad de equivalentes de grupos amino del componente d) corresponde exactamente a la cantidad de equivalentes de grupos isocianato del prepolímero A).

El grado de alargamiento de la cadena se encuentra preferentemente en del 100 % al 200 %, de manera especialmente preferente en del 106 % al 150 %.

Los componentes e) que van a usarse conjuntamente dado el caso son otras sustancias monoméricas, oligoméricas y/o poliméricas, que dado el caso pueden presentar también otros grupos insaturados. Éstos pueden ser por ejemplo alcoholes de bajo peso molecular tal como butanodiol, hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tetraetilenglicol y/o trimetilolpropano, dioles y/o trioles etoxilados y/o propoxilados por ejemplo a base de dietilenglicol o trimetilolpropano, policarbonatodioles del peso molecular de 700 a 2200 g/mol, polieterdioles del peso molecular de 300 a 2000 g/mol, poliesterdioles, resinas alquídicas que contienen ácidos grasos insaturados, monoalcoholes tal como por ejemplo alcohol bencílico, alcohol estearílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol oleílico, butilglicol, butildiglicol, productos de reacción de monoepóxidos tal como por ejemplo Cardura® E10 y ácidos monocarboxílicos y/u oligoésteres con índices de OH de 240 a 500, preferentemente de 300 a 500 mg de KOH/g de sustancia y un peso molecular Mw de 200 a 700, preferentemente de 250 a 390 g/mol, y/u oligómeros que contienen grupos insaturados y/o polímeros líquidos con funcionalidad hidroxilo y/o no reactivos frente a isocianato tal como por ejemplo epoxy(met)acrilatos, ester(met)acrilatos, poliester(met)acrilatos, eter(met)acrilatos, polieter(met)acrilatos y/o (met)acrilatos de uretano. A través de los grupos hidroxilo es posible una incorporación parcial o bien completa en el polímero.

Los oligoésteres se obtienen mediante esterificación de ácidos carboxílicos tal como por ejemplo ácido adípico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido graso dimérico, ácido graso de aceite de soja, ácido benzoico y/o ácido glutárico con alcoholes tal como por ejemplo neopentilglicol, hexanodiol, etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodiol, TCD-diol, trimetilolpropano, glicerol y/o pentaeritritol. Se prefiere el uso de ácido adípico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, y/o anhídrido de ácido hexahidroftálico con neopentilglicol, etilenglicol, dietilenglicol, glicerol y/o trimetilolpropano. Se prefiere especialmente el uso de ácido isoftálico o bien anhídrido de ácido ftálico, dado el caso en combinación con ácido adípico y neopentilglicol dado el caso en combinación con trimetilolpropano.

También es posible usar al mismo tiempo distintos componentes e) con y sin grupos hidroxilo, esto conduce a que una parte del componente d) se incorpore en el polímero y se disperse una parte por el polímero. De esta manera es posible dispersar conjuntamente por ejemplo los denominados diluyentes reactivos, es decir sustancias que pueden fluir o bien líquidas a temperatura ambiente, que no presentan grupos hidrófilos, a cambio sin embargo presentan grupos insaturados, adecuados para un curado por UV y obtener así dispersiones estables a base de poliisocianato por ejemplo con proporciones especialmente altas de grupos que pueden polimerizarse o con estructura principal polimérica o bien oligomérica químicamente distinta.

En una forma de realización preferente se usan como componente e) dioles de bajo peso molecular tal como butanodiol, hexanodiol, neopentilglicol, etilenglicol, propilenglicol y/o dioles poliméricos tal como por ejemplo policarbonatodioles, poliesterdioles o epoxiacrilatos, esteracrilatos, poliesteracrilatos y/o monoalcoholes tal como por ejemplo alcohol bencílico y/o productos de reacción de monoepóxidos, tal como por ejemplo Cardura® E10, con ácidos grasos insaturados.

En otra forma de realización preferente se usan como componente e) oligoésteres con índices de OH de 240 a 500, preferentemente de 300 a 500 mg de KOH/g de sustancia y un peso molecular Mw de 200 a 700, preferentemente de 250 a 390 g/mol, en una cantidad del 0,5 al 25 % en peso.

Las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato pueden usarse también en mezcla con otras dispersiones. Éstas pueden ser dispersiones que contienen igualmente grupos insaturados, tal como por ejemplo dispersiones que contienen grupos insaturados, que pueden polimerizarse a base de poliéster, poliuretano, poliepóxido, poliéter, poliamida, polisiloxano, policarbonato, polímero y/o poliacrilato.

Pueden añadirse también dispersiones por ejemplo a base de poliésteres, poliuretanos, poliepóxidos, poliéteres, poliamidas, poli(ésteres de vinilo), poliviniléteres, polisiloxanos, policarbonatos, polímeros o poliacrilatos, que contienen grupos funcionales, tal como por ejemplo grupos alcoxisilano, grupos hidroxí o grupos isocianato. Así pueden prepararse por ejemplo sistemas de curado dual, que pueden curarse a través de dos mecanismos distintos.

Agentes de revestimiento, que contienen las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato, así como agentes reticuladores a base resinas de amino y/o poliisocianatos y/o poliisocianatos bloqueados son igualmente objeto de la presente invención. Las resinas de agentes reticuladores de amino adecuadas son por ejemplo aquellas a base de melamina o de urea. Los poliisocianatos adecuados son por ejemplo aquellos tal como se han mencionado en la descripción de a). Básicamente, los agentes de hidrofiliación adecuados para los

- poliisocianatos, tal como por ejemplo a base de poliéter se han mencionado en la descripción de c). Los agentes de bloqueo adecuados son por ejemplo metanol, etanol, butanol, hexanol, alcohol bencílico, acetoxima, butanonoxima, caprolactama, fenol, malonato de dietilo, malonato de dietilo, dimetilpirazol, triazol, dimetiltriazol, éster acetoacético, diisopropilamina, dibutilamina, *terc*-butilbencilamina, ciclopentanocarboxilato de etilo, dicitclohexilamina y/o *terc*-butilisopropilamina.
- 5 Pueden añadirse también dispersiones a base de poliésteres, poliuretanos, poliepóxidos, poliéteres, poliamidas, polisiloxanos, poliviniléteres, polibutadienos, poliisoprenos, cauchos de cloro, policarbonatos, poli(ésteres de vinilo), poli(cloruros de vinilo), polímeros o poliacrilatos, que no presentan grupos funcionales.
- 10 Igualmente para la combinación con las dispersiones de acuerdo con la invención pueden ser adecuados los denominados diluyentes reactivos, compuestos de baja viscosidad con grupos insaturados, tal como por ejemplo bisacrilato de hexanodiol, trisacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol o bisacrilatos de diepóxido a base de bisfenol A.
- Son objeto de la presente invención también combinaciones de aglutinante, que contienen las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato, así como una o varias otras dispersiones.
- 15 Las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato pueden usarse también en mezcla con oligómeros o polímeros no solubles en agua o dispersables con agua, que contienen grupos insaturados, añadiéndose los oligómeros o bien polímeros no solubles en agua o bien dispersables con agua, que contienen grupos insaturados a las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato antes de la dispersión, de manera que las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato sirvan como emulsionantes poliméricos para estas sustancias. Preferentemente,
- 20 las mezclas son combinaciones de aglutinante, que contienen las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato, así como oligómeros o polímeros no solubles en agua o dispersables con agua, que contienen grupos insaturados.
- Objeto de la invención es también un procedimiento para la preparación de las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato, caracterizado porque mediante reacción de los componentes b) y c), dado el caso junto con e), en una o varias etapas de reacción, con un exceso de componente a) se obtiene un prepolímero con funcionalidad isocianato A), pudiéndose añadir el agente de neutralización para la generación de los grupos iónicos necesarios para la dispersión antes, durante o después de esta preparación de prepolímero, seguido por la etapa de dispersión mediante adición de agua al prepolímero A) o bien transferencia del prepolímero A) a un
- 25 recipiente acuoso, seguido por una etapa de alargamiento de la cadena mediante adición del componente d).
- Objeto de la invención es también un procedimiento para la preparación de las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato, caracterizado porque mediante reacción de los componentes a), b), y c) dado el caso junto con e), en una o varias etapas de reacción, con un exceso de componente a) se obtiene un prepolímero con funcionalidad isocianato A), pudiéndose añadir el agente de neutralización para la generación de
- 35 los grupos iónicos necesarios para la dispersión antes, durante o después de esta preparación de prepolímero, seguido por una etapa de alargamiento de la cadena mediante adición del componente d), seguido por la etapa de dispersión mediante adición de agua al prepolímero A) o bien transferencia del prepolímero A) a un recipiente acuoso.
- Objeto de la invención es también un procedimiento para la preparación de las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato, caracterizado porque mediante reacción de los componentes b) y c), dado el caso junto con e), en una o varias etapas de reacción, con un exceso de componente a) se obtiene un prepolímero con funcionalidad isocianato A), pudiéndose añadir el agente de neutralización para la generación de los grupos iónicos necesarios para la dispersión antes, durante o después de esta preparación de prepolímero, seguido por la etapa de dispersión mediante adición de agua al prepolímero A) o bien transferencia del prepolímero A) a un
- 40 recipiente acuoso, seguido por una etapa de alargamiento de la cadena mediante adición del componente d).
- 45 El grado de alargamiento de la cadena puede ajustarse durante el procedimiento de acuerdo con la invención de modo que éste se encuentra en del 40 al 200 %, preferentemente entre el 100 % y 200 %.
- Las dispersiones de acuerdo con la invención presentan contenidos en sólidos del 25 al 65 % en peso, preferentemente del 35 al 60 % en peso.
- 50 En el procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse en la preparación del prepolímero A) un disolvente orgánico y/o un catalizador.
- Los catalizadores adecuados para la preparación de los prepolímeros A) o bien de las dispersiones de acuerdo con la invención son principalmente todos los que catalizan la reacción de grupos isocianato con grupos hidroxilo, tal como por ejemplo aminas terciarias, compuestos de estaño, cinc, zirconio, cobre y/o bismuto, preferentemente trietilamina, etildisopropilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutylestaño. Igualmente son adecuadas sales de cinc, de titanio, de molibdeno. Las cantidades adecuadas son por ejemplo del 0,002 al 1 % en peso, preferentemente del 0,01 al 0,1 % en peso. La reacción puede realizarse también sin el uso de un catalizador.
- 55

La preparación de las dispersiones de acuerdo con la invención se realiza a de 20 a 150 °C, preferentemente a de 25 a 75 °C.

5 El componente d) puede encontrarse en el procedimiento de acuerdo con la invención diluido con agua y/o disolventes orgánicos. El disolvente usado opcionalmente puede separarse a continuación de manera destilativa. Es posible una preparación sin uso de disolventes, preferentemente se realiza sin embargo una preparación en disolventes orgánicos.

Las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato contienen menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso y de manera especialmente preferente menos del 0,5 % en peso de disolventes orgánicos.

10 Es preferente la preparación en del 3 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente en del 5 al 25 % en peso de acetona con separación destilativa posterior del disolvente tras la preparación de la dispersión o bien durante la etapa de la dispersión.

15 Los disolventes adecuados son en principio todos los disolventes o bien mezclas de disolventes que no reaccionan con los componentes de reacción, tal como por ejemplo N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de metoxipropilo, dietilenglicoldimetil éter, dioxano, dimetilformamida, xileno, tolueno, disolvente Naphta, ciclohexanona, metilisobutilcetona, dietilcetona, metiletilcetona, acetona. Los disolventes pueden separarse a continuación total o parcialmente mediante destilación. Es posible también añadir tras la preparación de la dispersión de acuerdo con la invención otros disolventes, por ejemplo disolventes con funcionalidad hidroxí, tal como por ejemplo butildiglicol, metoxipropanol o butilglicol.

20 Los ácidos mencionados se transforman en las correspondientes sales mediante reacción con agentes de neutralización, tal como por ejemplo trietilamina, etildiisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoniaco, N-metilmorfolina, NaOH, LiOH y/o KOH. En el caso de agentes de neutralización que no reaccionan con isocianatos, puede realizarse esto en cualquier momento de la preparación hasta la etapa de dispersión incluida. El grado de neutralización, es decir el número de equivalentes de agente de neutralización, con respecto al número de equivalentes de grupos potencialmente iónicos del componente c1) puede encontrarse entre el 30 y el 150 %, preferentemente entre el 50 y el 110 %.

25 El procedimiento para la preparación de las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato se conduce preferentemente de modo que el valor característico del prepolímero A) se encuentre entre 0,95:1 y 1,39:1, preferentemente entre 1,005:1 y 1,15:1 y de manera especialmente preferente entre 1,005:1 y 1,065:1.

30 El valor característico del prepolímero A) describe la relación de los equivalentes de los grupos isocianato del componente a) con respecto a la suma de los equivalentes de los grupos hidroxí y/o amino reactivos frente a isocianato de los componentes b), c) y dado el caso e).

35 Objeto de la invención es también el uso de las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato para la preparación de lacas, por ejemplo lacas transparentes o lacas pigmentadas o revestimientos o adhesivos. A este respecto pueden usarse como único aglutinante, sin embargo también en combinación con otros aglutinantes, que sin embargo preferentemente no se encuentran exclusivamente en forma de dispersión.

40 Las lacas, sistemas de revestimiento y adhesivos a base de las dispersiones de acuerdo con la invención pueden contener múltiples aditivos y sustancias de adición, tal como por ejemplo estabilizadores, iniciadores, fotoiniciadores, antioxidantes, agentes de nivelación, peróxidos, hidroperóxidos, antiespumantes, agentes secantes, agentes humectantes, agentes aceleradores y/o agentes fotoprotectores.

Como fotoiniciadores son adecuados los compuestos usados habitualmente tal como por ejemplo éter de benzoína, bencilcetales, hidroxialquilfenonas, benzofenonas, alquilbenzofenonas, benzofenonas halometiladas, cetona de Michlers, benzofenonas halogenadas, antraquinona y derivados de antraquinona o éster de oxima.

45 Los agentes secantes adecuados son por ejemplo sales de cobalto, plomo, cinc, cobre, manganeso o bismuto de ácidos tal como ácido graso de aceite de linaza, ácido graso de talol, ácido graso de aceite de soja, ácido abiético, ácido nafténico o ácido isoocetanoico.

50 Como (hidro)peróxidos se mencionan a modo de ejemplo: peróxido de dicumilo, peróxido de di-*terc.*-butilo, peróxido de benzoílo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de metiletilcetona, peroxidicarbonato de bis-(4-*terc.*-butil-ciclohexilo), hidroperóxido de *terc.*-butilo, 2,5-hidroperóxido de 2,5-dimetilhexano o peróxido de hidrógeno.

55 Se prefiere el revestimiento o lacado de sustratos a modo de madera, seleccionados del grupo de madera, parqué, muebles, puertas, marcos de puertas y ventanas o materias derivadas de la madera. Igualmente se prefiere el revestimiento o lacado de sustratos a modo de madera. Pueden revestirse también sustratos metálicos o minerales, plásticos, papel, cartón, corcho, cuero, cuero sintético, materiales textiles, materiales cerámicos o también otros materiales.

La aplicación de los agentes de revestimiento puede realizarse de manera conocida mediante inyección, revestimiento con espátula, laminado, estucado, inmersión o vertido. Tras la evaporación del agua y de los disolventes orgánicos puede realizarse la reticulación de los revestimientos o bien por medio de radiación rica en energía tal como luz UV, haces de electrones o rayos gamma o mediante curado con sales de metal de ácido secantes y/o (hidro)peróxidos.

- 5 Agentes de revestimiento, que contienen las dispersiones que pueden curarse por UV de acuerdo con la invención a base de poliisocianato, así como agentes reticuladores a base resinas de amino y/o poliisocianatos y/o poliisocianatos bloqueados son igualmente objeto de la presente invención. Las resinas de agentes reticuladores de amino adecuadas son por ejemplo aquellas a base de melamina o de urea.

Ejemplos

10 **Ejemplo 1** (comparación)

Se disuelven 468 g de Desmodur N 3300® (trímero con unidades estructurales de isocianurato a base de hexametildiisocianato, empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania), 34,8 g de ácido dimetilolpropiónico, 0,4 g de Desmorapid Z® (catalizador de estaño, empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania), y 0,4 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol en 300 g de acetona y se homogeneizan. A 55 °C se dosifican 204,2 g de acrilato de hidroxietilo de modo que la temperatura no aumente por encima de 65 °C. Tras conseguir el valor de NCO teórico se añade una solución de 5,86 g de etilendiamina (grado de alargamiento de la cadena del 117 %) en 32 g de acetona y se agita durante 30 minutos. Tras la adición de 19 g de trietilamina se añaden 980 g de agua destilada a la dispersión y se separa por destilación la acetona en ligero vacío. Se obtiene una dispersión a base de poliisocianato 1) con un contenido n sólidos del 37 %, un valor de pH de 7,9 y un tamaño de partícula promedio de 97 nm.

- 20 Las dispersiones a base de poliisocianato 1) a 6) se mezclan con un 1 % de fotoiniciador Irgacure® 500 (mezcla de fotoiniciadores de benzofenona y 1-hidroxiclohexilfenilcetona, Ciba AG, Suiza) y se aplican sobre tablas de haya para la prueba de las propiedades de estabilidad o bien sobre tablas de sapeli para la prueba de las propiedades ópticas de película en un grosor de película húmeda de 2x 150 µm de grosor de película húmeda con un rasqueta de cajón. Tras cada aplicación se seca durante 10 minutos a 50 °C. El curado por UV se realiza con una lámpara HG (80 W/cm) con una velocidad de banda de 5 m/min. Para el ensayo de la reactividad se mide la dureza conseguida tras el curado en segundos de péndulo, el primer valor de medición se determina con una velocidad de banda de 5 m/minuto, el segundo valor de medición con una velocidad de banda de 10 m/minuto y el tercer valor de medición con una velocidad de banda de 15 m/minuto. Si la dureza del péndulo permanece también con velocidad de banda máxima con valores claramente por encima de 100 segundos de péndulo, entonces tiene el revestimiento una reactividad marcada.

Tras el curado por UV se almacenan las placas durante 16 horas a temperatura ambiente y a continuación se someten a las pruebas.

Tabla 1: Datos para la prueba de aplicación técnica

Prueba de aplicación técnica	Ejemplo 1
Transparencia de película *	5
Ignición **	4+
<i>Estabilidad en almacenamiento:</i>	
50 °C/24 horas	correcto
40 °C/28 días	correcto
Resistencia al agua (16 horas de carga) ***	5
Resistencia al café (16 horas de carga) ***	5
Resistencia al etanol/agua (1:1) (16 horas de carga) ***	5
Estabilidad frente al vino tinto (16 horas de carga) ***	5

(continuación)

Prueba de aplicación técnica	Ejemplo 1
Transparencia de película *	5
Estabilidad frente a yodo (16 horas de carga) ***	3
Estabilidad frente a etanol (16 horas de carga). 1. Valor directo tras la carga; 2. Valor tras 3 días de recuperación de la película de laca) ***	4/5
Reactividad (dureza de péndulo en segundos)	174 / 154 / 146
Adherencia ****	5
Coloración blanca tras el rascado *****	5
<p>Grados de valoración: 0 a 5 5 = excelente; 4 = muy buena; 3 = buena; 2 = suficiente; 1 = débil, 0 = muy mala La dureza de péndulo o bien amortiguación de péndulo se mide en segundos de péndulo según König (norma DIN 53157). * La transparencia de la película se evalúa visualmente mediante fijación de una película sobre una placa de vidrio y posterior secado físico: Nota 5: transparente, ningún enturbiamiento y formación de velo distinguible Nota 4: con un ángulo de observación de aprox. 10 - 20° puede distinguirse una ligera formación de velo Nota 3: con un ángulo de observación de aprox. 45 - 80 ° puede distinguirse un ligero enturbiamiento Nota 2: claro enturbiamiento Nota 1: superficie mate, o bien superficie arenosa ** La ignición del sustrato de madera se evalúa sobre el sustrato Sapeli mediante inspección óptica mediante un técnico de laca cualificado y experimentado. *** Las propiedades de estabilidad se evalúan tras 16 horas de carga mediante inspección óptica. Si no pueden distinguirse modificaciones de ningún tipo, el resultado es excelente (=nota 5) **** La adherencia se determina mediante ensayo de corte reticular (norma DIN 53151). GT 0 se evalúa como adherencia excelente (= nota 5) ***** La coloración blanca tras el rascado se comprueba mediante rascado por medio de una moneda. Si en el sitio de rascado no puede distinguirse ningún tipo de coloración blanca, entonces se evalúa este resultado como excelente (nota 5).</p>	

La dispersión 1) muestra en total un nivel de propiedad excelente, en particular muy buenas propiedades de estabilidad también con cargas a largo plazo y también buenas propiedades de estabilidad frente a líquidos de coloración extrema, tal como por ejemplo yodo, una reactividad extraordinariamente alta, revestimientos con transparencia muy buena y una ignición muy buena del sustrato de madera.

5 Ejemplo 2

Se disuelven 482 g de Desmodur N 3300® (trímero con unidades estructurales de isocianurato a base de hexametildisocianato, empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania), 38,6 g de metoxipolietilenglicol, MG 750 (Carbowax® MPEG 750, DOW Chemical Company, EE.UU.), 19,9 g de ácido dimetilolpropiónico, 0,4 g de Desmorapid Z® (catalizador de estaño, empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania) y 0,8 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol en 130 g de acetona y se homogeneizan. A 55 °C se dosifican 232 g de acrilato de hidroxietilo de modo que la temperatura no aumente por encima de 65 °C. Tras conseguir el valor de NCO teórico se añaden 15 g de trietilamina y la solución de prepolímero se dispersa en 990 g de agua destilada. A continuación se añade una solución de 4,2 g de etilendiamina (grado de alargamiento de la cadena del 117 %) en 38 g de agua y se agita hasta que ya no puedan detectarse grupos isocianato. La acetona se separa por destilación en ligero vacío. Se obtiene una dispersión a base de poliisocianato 2) con un contenido n sólidos del 42 %, un valor de pH de 8,2 y un tamaño de partícula promedio de 78 nm.

Ejemplo 3

Se disuelven 468 g de Desmodur N 3300® (trímero con unidades estructurales de isocianurato a base de hexametildisocianato, empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania), 37,5 g de metoxipolietilenglicol, MG 750 (MPEG 750, DOW Chemical Company, EE.UU.), 19,3 g de ácido dimetilolpropiónico, 0,36 g de Desmorapid Z® (catalizador de estaño, empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania) y 0,76 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol en 130 g de acetona y se homogeneizan. A 55 °C se dosifican 252,2 g de acrilato de hidroxipropilo de modo que la temperatura no aumente por encima de 70 °C. Tras conseguir el valor de NCO teórico se añaden 12,4 g de trietilamina y la solución de prepolímero se dispersa en 732 g de agua destilada. A continuación se añade una solución de 4,2 g de etilendiamina (grado de alargamiento de la cadena del 117 %) en 38 g de agua y se agita hasta que ya no puedan detectarse grupos isocianato. La acetona se separa por destilación en ligero vacío. Se obtiene una dispersión a base de poliisocianato 3) con un contenido n sólidos del 40,5 %, un valor de pH de 8,2 y un tamaño de partícula promedio de 92 nm.

Ejemplo 4

5 Se disuelven 602,6 g de Desmodur N 3300® (trímero con unidades estructurales de isocianurato a base de hexametildiisocianato, empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania), 67,6 g de metoxipolietilenglicol, MG 750 (MPEG 750, DOW Chemical Company, EE.UU.), 12,4 g de ácido dimetilolpropiónico, 8,3 g de butanodiol, 0,5 g de Desmorapid Z® (catalizador de estaño, empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania) y 1,0 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol en 168 g de acetona y se homogeneizan. A 55 °C se dosifican 287 g de acrilato de hidroxietilo de modo que la temperatura no aumente por encima de 65 °C. Tras conseguir el valor de NCO teórico se añaden 6,6 g de trietilamina y la solución de prepolímero se dispersa en 902 g de agua destilada. A continuación se añade una solución de 5,3 g de etilendiamina (grado de alargamiento de la cadena del 117 %) en 47 g de agua y se agita hasta que ya no puedan detectarse grupos isocianato. La acetona se separa por destilación en ligero vacío. Se obtiene una dispersión a base de poliisocianato 4) con un contenido n sólidos del 47,2 %, un valor de pH de 8,0 y un tamaño de partícula promedio de 112 nm.

Ejemplo 5

15 Se disuelven 662,8 g de Desmodur N 3300® (trímero con unidades estructurales de isocianurato a base de hexametildiisocianato, empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania), 23,4 g de metoxipolietilenglicol, MG 750 (MPEG 750, DOW Chemical Company, EE.UU.), 28,1 g de ácido dimetilolpropiónico, 5,4 g de butanodiol, 0,6 g de Desmorapid Z® (catalizador de estaño, empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania) y 1,1 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol en 181 g de acetona y se homogeneizan. A 55 °C se dosifican 308,9 g de acrilato de hidroxietilo de modo que la temperatura no aumente por encima de 68 °C. Tras conseguir el valor de NCO teórico se añaden 12,7 g de trietilamina y la solución de prepolímero se dispersa en 759 g de agua destilada. A continuación se añade una solución de 5,8 g de etilendiamina (grado de alargamiento de la cadena del 117 %) en 52 g de agua y se agita hasta que ya no puedan detectarse grupos isocianato. La acetona se separa por destilación en ligero vacío. Se obtiene una dispersión a base de poliisocianato 5) con un contenido n sólidos del 56,4 %, un valor de pH de 7,7 y un tamaño de partícula promedio de 221 nm.

Ejemplo 6

25 Se disuelven 723,1 g de Desmodur N 3300® (trímero con unidades estructurales de isocianurato a base de hexametildiisocianato, empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania), 45,9 g de metoxipolietilenglicol, MG 750 (MPEG 750, DOW Chemical Company, EE.UU.), 22,2 g de ácido dimetilolpropiónico, 10,2 g de butanodiol, 0,6 g de Desmorapid Z® (catalizador de estaño, empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania) y 1,2 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol en 201 g de acetona y se homogeneizan. A 55 °C se dosifican 336,9 g de acrilato de hidroxietilo de modo que la temperatura no aumente por encima de 68 °C. Tras conseguir el valor de NCO teórico se añaden 10,9 g de trietilamina y la solución de prepolímero se dispersa en 678 g de agua destilada. A continuación se añade una solución de 5,9 g de etilendiamina (grado de alargamiento de la cadena del 110 %) en 53,5 g de agua y se agita hasta que ya no puedan detectarse grupos isocianato. La acetona se separa por destilación en ligero vacío. Se obtiene una dispersión a base de poliisocianato 6) con un contenido n sólidos del 57,2 %, un valor de pH de 7,9 y un tamaño de partícula promedio de 191 nm.

Tabla 2

Prueba de aplicación técnica					
Transparencia de película	Ejm 2 5	Ejm 3 5	Ejm 4 5	Ejm 5 5	Ejm 6 5
Relleno *****	4	4	4	15	5
Estabilidad en almacenamiento: - 50 °C/24 horas - 40 °C/28 días	correcto correcto	correcto correcto	correcto correcto	correcto correcto	correcto correcto
Resistencia al agua (16 horas de carga)	5	5	5	5	5
Sensibilidad al rayado tras la carga con agua	4	4	5	5	5
Estabilidad frente al café (16 horas de carga)	5	5	5	5	5
Estabilidad frente al etanol/agua (1:1) (6 horas de carga, 3 días de recuperación)	5	5	5	5	5
Estabilidad frente al etanol (xx carga; 3 días de recuperación)	4	5	5	5	5
Estabilidad frente al vino tinto	5	5	5	5	5
Capacidad de reemulsión *****	No sometido a prueba	2+	1+	2+	2+
Reactividad (dureza de péndulo)	174 154 /146 s /	147 / 141 / 136 s	139 / 137 / 122 s	161 / 155 / 147 s	154 / 150 / 144 s
Ignición	4+	4+	4+	5+	5+

(continuación)

Prueba de aplicación técnica					
Transparencia de película	Ejm 2 5	Ejm 3 5	Ejm 4 5	Ejm 5 5	Ejm 6 5
Adherencia	5	5	4	5	5
Coloración blanca tras el rascado	5	5	5	5	5
<p>*****: Por medio de una evaluación visual se evalúa la formación de relleno del revestimiento sobre una superficie de madera. La superficie lacada se evalúa visualmente con respecto a la formación de relleno y se le asigna una escala de notas relativa 1 - 5 Nota 5: relleno muy alto (imagen de poro cerrado) Nota 4: relleno muy alto (en la zona de poros puede distinguirse aún ligeras cavidades) Nota 3: relleno medio (pueden distinguirse claramente poros) Nota 2: relleno bajo, estando penetrada la película de laca ya parcialmente en el sustrato Nota 1: película de laca ha penetrado completamente en el sustrato ***** Capacidad de reemulsión: Para la limpieza de unidades de aplicación debía poder reemulsionarse con agua una dispersión secada de modo que se produjera de nuevo una dispersión finamente dividida.</p>					

5 Para ello se fija la dispersión por medio de rasquetas de cajón sobre la placa de vidrio. A continuación se seca físicamente la tela de vidrio. La placa de vidrio se coloca sobre un sustrato negro y sobre la superficie se añaden aprox. 3 gotas de agua. Se determina el tiempo a partir del cual se modifica de manera blancuzca la superficie cargada. Tras un tiempo de carga de 3 min se agita la gota de agua por medio del dedo (prueba del dedo) y se evalúa si la película ablandada se vuelve cremosa / untuosa o similar a la piel.

Al momento de la modificación de color se le asigna una escala de notas de 1 a 5 y a la prueba del dedo una caracterización (+ y -).

Por consiguiente, la puntuación está constituida por un signo y una nota:

- 10 (+) cremosa/untuosa (positivo)/ (-) similar a la piel (negativo)
 Nota 1: 0 - 20 s
 Nota 2: 21 - 50 s
 Nota 3: 51 - 80 s
 Nota 4: 81 - 180 s
 Nota 5: > 180 s

15 Las dispersiones que pueden curarse por UV a base de poliisocianato de acuerdo con el ejemplo 2 a 6 muestran igualmente un nivel de propiedades excelente con respecto a la óptica de la película, ignición del sustrato de madera, relleno, propiedades de estabilidad y mecánica de la película. La reactividad y la dureza del péndulo es igualmente muy alta.

20 La procesabilidad es en total excelente. La capacidad de reemulsión y con ello la capacidad de limpieza de instalaciones o bien de herramientas de aplicación de películas de polímero secadas corresponde completamente a los requerimientos.

Ejemplo 7

25 Se disuelven 602,6 g de Desmodur N 3300® (trímero con unidades estructurales de isocianurato a base de hexametildiisocianato, empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania), 29 g de metoxipoliéterenglicol, MG 750 (MPEG 750, DOW Chemical Company, EE.UU.), 38 g de ácido dimetilolpropiónico, 136,5 g de un producto de reacción con funcionalidad hidroxil de 1 mol de Cardura E10® (monoepóxido, Hexion Speciality Chemicals, Países Bajos) y 1 mol de ácido graso de aceite de soja, realizándose la reacción a 130 °C en presencia de 100 ppm de cloruro de tetrabutilamonio, 0,5 g de Desmorapid Z® (catalizador de estaño, empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania) y 1 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol en 150 g de acetona y se homogeneizan. A 55 °C se dosifican 247,9 g de acrilato de hidroxietilo de modo que la temperatura no aumente por encima de 68 °C. Tras conseguir el valor de NCO teórico se añaden 18,6 g de trietilamina y se dispersa la solución de prepolímero en una mezcla de 3 g de etilendiamina (grado de alargamiento de la cadena de un 114 %) y 770 g de agua destilada y se separa por destilación entonces la acetona en ligero vacío. Se obtiene una dispersión a base de poliisocianato 7) con un contenido n sólidos del 40 %, un valor de pH de 7,8 y un tamaño de partícula promedio de 150 nm.

35 La prueba de aplicación técnica según el procedimiento descrito anteriormente para los ejemplos 1) a 6) da como resultado para la dispersión 7) el máximo grado de evaluación 5 para la homogeneidad de la película, transparencia de película, coloración blanca tras el rascado y las estabilidades frente al agua, café, etanol, vino tinto y una mezcla 1:1 de agua/etanol. La ignición, relleno y adherencia se evalúan con el grado de evaluación 4. La capacidad de reemulsión se evalúa con 2+ y por consiguiente es igualmente muy buena.

Ejemplo 8

Se disuelven 164,4 g de un oligoéster (producto de esterificación de 6574 g de ácido isoftálico, 1327 g de trimetilolpropano y 7207 g de neopentilglicol, índice de acidez < 2, índice de OH =366 mg de KOH/g de sustancia, peso molecular Mw = 346 g/mol), 8,1 g de metoxipolietilenglicol, MG 750, (MPEG 750, DOW Chemical Company, EE.UU.), 36,4 g de ácido dimetilpropiónico, 189,7 g de acrilato de hidroxietilo, 0,1 g de Desmorapid SO® (catalizador de estaño, empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania) y 0,4 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol en 234 g de acetona a 40 °C, entonces se añaden 267,2 g de diisocianatodiclohexilmetano (Desmodur W®, empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania) y entonces 269,2 g de Desmodur N 3300® (trímero con unidades estructurales de isocianurato a base de hexametilendiisocianato, empresa Bayer MaterialScience AG, Alemania) de modo que la temperatura de reacción no aumente por encima de 65 °C por la exotermia. Se agita a 60 °C hasta que se haya conseguido el valor de NCO teórico del 0,56 %. Entonces se añaden 17,4 g de trietilamina y se dispersa la solución de prepolímero mediante adición de 727 g de agua destilada. A continuación se añade una solución de 5,2 g de etilendiamina (grado de alargamiento de la cadena del 111 %) en 20 g de agua y entonces se separa por destilación la acetona en ligero vacío. Se obtiene una dispersión a base de poliisocianato 8) con un contenido n sólidos del 48 %, un valor de pH de 7,8 y un tamaño de partícula promedio de 220 nm.

La prueba de aplicación técnica según el procedimiento descrito anteriormente para los ejemplos 1) a 6) da como resultado para la dispersión 8) el máximo grado de evaluación 5 para la homogeneidad de la película, transparencia de película, adherencia y las estabilidades frente al agua, café, etanol, vino tinto y una mezcla 1:1 de agua/etanol. La ignición es buena. La película seca físicamente con una dureza de péndulo de 18 s. La reactividad (medida a través de la dureza de péndulo dependiendo de la duración de iluminación) es con 178/171/165 s igualmente muy alta.

Las dispersiones de acuerdo con la invención cumplen por consiguiente todos los requerimientos planteados.

REIVINDICACIONES

1. Dispersiones acuosas a base de poliisocianato como aglutinante que pueden curarse por UV para la preparación de lacas, que contienen como componentes de estructura

5 a) del 35 al 75 % en peso de un componente poliisocianato a) con una funcionalidad promedio de al menos 2,2, que está constituido en al menos el 40 % en peso por poliisocianatos oligoméricos líquidos a base de hexametildiisocianato con unidades estructurales de isocianurato, biuret, uretdiona, carbodiimida y/o iminooxadiazindiona y en como máximo el 60 % en peso por isoforondiisocianato, H6-2,4- o bien 2,6-toluidendiisocianato, 1,6-hexametildiisocianato, 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano y/o 2,4'-diisocianato-diciclohexilmetano y/o 2,2'-diisocianato-diciclohexil-metano y/o 2,4- o bien 2,6-toluidendiisocianato o bien sus productos de reacción con trimetilolpropano, butanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol o neopentilglicol, b) del 10 al 50 % en peso de uno o varios compuestos con funcionalidad monohidroxi, que presentan grupos (met)acrilóilo,

10 c) del 1,5 al 19 % en peso de un componente c), conteniendo el componente c) al menos un componente c1), que actúa de manera hidrófila debido a grupos (potencialmente) iónicos incorporados y presenta al menos otro grupo reactivo frente a isocianato y al menos un componente c2), que contiene grupos que actúan de manera no iónicamente hidrófila y presenta al menos otro grupo reactivo frente a isocianato,

15 d) del 0,1 al 10 % en peso de una o varias aminas o hidroxiaminas di- y/o polifuncionales como agente alargador de la cadena, y

20 e) dado el caso otras sustancias monoméricas, oligoméricas y/o poliméricas, que dado el caso pueden presentar también otros grupos insaturados, seleccionados de dioles de bajo peso molecular y/o dioles poliméricos o epoxiacrilatos, esteracrilatos, poliesteracrilatos y/o productos de reacción de monoepóxidos con ácidos grasos insaturados,

25 completándose los datos de porcentaje en a) a d) hasta el 100 % y encontrándose la relación de los equivalentes de los grupos isocianato del componente a) con respecto a la suma de los equivalentes de los grupos hidroxi y/o amino reactivos frente a isocianato de los componentes b), c) y dado el caso e) entre 0,95:1 y 1,39:1, y presentando las dispersiones a base de poliisocianato que pueden curarse por UV mediante incorporación del componente c) índices de acidez de 0 a 26 mg de KOH/g de sustancia, con respecto al contenido de sólidos, encontrándose el contenido en grupos uretano en el intervalo del 8 al 30 % en peso, con respecto al contenido en sólidos, y conteniendo las dispersiones a base de poliisocianato que pueden curarse por UV menos del 5 % en peso de disolventes orgánicos.

35 2. Dispersiones acuosas a base de poliisocianato que pueden curarse por UV de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el componente poliisocianato a) está constituido en al menos el 70 % en peso por poliisocianatos oligoméricos a base de hexametildiisocianato con unidades estructurales de biuret, iminooxadiazindiona y/o isocianurato y en como máximo el 30 % en peso por isoforondiisocianato, 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano y/o 2,4'-diisocianato-diciclohexilmetano y/o 2,2'-diisocianato-diciclohexil-metano y/o 2,4- o bien 2,6-toluidendiisocianato.

3. Dispersiones acuosas a base de poliisocianato que pueden curarse por UV de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizadas porque contienen del 0,5 al 40 % en peso de componente e).

40 4. Dispersiones acuosas a base de poliisocianato que pueden curarse por UV de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizadas porque contienen como componente e) oligoésteres con índices de OH de 240 a 500 mg de KOH/g de sustancia, en una cantidad del 0,5 al 25 % en peso.

45 5. Dispersiones acuosas a base de poliisocianato que pueden curarse por UV de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque se usa del 2 al 8 % en peso de una mezcla de sales de ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico y/o del producto de adición de diaminas con ácido acrílico y/o ácido dimetilolpropiónico como componente c1) y al menos un poli(óxido de alquileno)poliéter con funcionalidad monohidroxi de peso molecular de 500 a 1100 g/mol como c2).

6. Dispersiones acuosas a base de poliisocianato que pueden curarse por UV de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque como componente d) se usan diaminas alifáticas lineales, dado el caso en combinación con triaminas.

50 7. Dispersiones acuosas a base de poliisocianato que pueden curarse por UV de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el componente d) se usa en aquellas cantidades en las que el grado de alargamiento de la cadena se encuentra entre el 100 % y el 200 %.

55 8. Procedimiento para la preparación de las dispersiones a base de poliisocianato que pueden curarse por UV de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque mediante reacción de los componentes a), b), y c) dado el caso junto con e), en una o varias etapas de reacción, con un exceso de componente a) se obtiene un prepolímero con funcionalidad isocianato A), pudiéndose añadir el agente de neutralización para la generación de los grupos iónicos necesarios para la dispersión antes, durante o después de esta preparación de prepolímero, seguido por una etapa de alargamiento de la cadena mediante adición del componente d), seguido por la etapa de dispersión mediante

adición de agua al prepolímero A) o bien transferencia del prepolímero A) a un medio acuoso.

- 5 9. Procedimiento para la preparación de las dispersiones a base de poliisocianato que pueden curarse por UV de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque mediante reacción de los componentes b) y c), dado el caso junto con e), en una o varias etapas de reacción, con un exceso de componente a) se obtiene un prepolímero con funcionalidad isocianato A), pudiéndose añadir el agente de neutralización para la generación de los grupos iónicos necesarios para la dispersión antes, durante o después de esta preparación de prepolímero, seguido por la etapa de dispersión mediante adición de agua al prepolímero A) o bien transferencia del prepolímero A) a un medio acuoso, seguido por una etapa de alargamiento de la cadena mediante adición del componente d).
- 10 10. Procedimiento para la preparación de las dispersiones a base de poliisocianato que pueden curarse por UV de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, caracterizado porque el grado de alargamiento de la cadena asciende a del 100 al 200 %.
11. Procedimiento para la preparación de las dispersiones a base de poliisocianato que pueden curarse por UV de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque el número característico del prepolímero A) se encuentra entre 0,95:1 y 1,39:1.
- 15 12. Uso de las dispersiones a base de poliisocianato que pueden curarse por UV de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de lacas o revestimientos o adhesivos.
13. Combinaciones de aglutinante, que contienen dispersiones a base de poliisocianato que pueden curarse por UV de acuerdo con la reivindicación 1, así como una o varias otras dispersiones.
- 20 14. Agentes de revestimiento, que contienen dispersiones a base de poliisocianato que pueden curarse por UV de acuerdo con la reivindicación 1, así como agentes reticulantes a base de resinas de amino y/o poliisocianatos y/o poliisocianatos bloqueados.