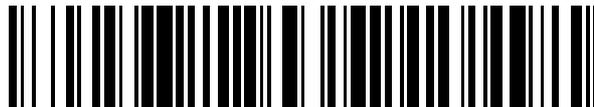


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 673**

51 Int. Cl.:

**C12P 7/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03780023 .2**

96 Fecha de presentación: **21.11.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1565563**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.08.2005**

54 Título: **Síntesis enzimática de acrilatos de poliol**

30 Prioridad:

**22.11.2002 DE 10254642**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**27.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**27.12.2012**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**PAULUS, WOLFGANG;  
HAUER, BERNHARD;  
HÄRING, DIETMAR y  
DIETSCHKE, FRANK**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 393 673 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

Síntesis enzimática de acrilatos de poliol

La invención se refiere a un procedimiento para la síntesis enzimática de acrilatos de poliol así como a un procedimiento para la producción de acrilatos de poliol poliméricos y a procedimientos para la producción de lacas endurecibles por radiación y/o endurecibles térmicamente, que comprenden el procedimiento para la síntesis de acrilatos de poliol.

Estado de la técnica:

Puede accederse a los acrilatos de poliol de diferentes maneras. La síntesis química de acrilatos de poliol tiene lugar mediante la esterificación o transesterificación directa de ácido acrílico o ésteres del ácido acrílico con polioles y se desarrolla a temperaturas superiores a 100°C con catálisis con ácido. Debido a las elevadas temperaturas es necesaria la adición de grandes cantidades de inhibidores de la polimerización. Se generan mezclas de producto complejas y a menudo oscuras. Éstas o bien se eliminan de la disolución de producto mediante lavados alcalinos complejos junto con el ácido acrílico sobreestequiométrico o bien permanecen en el producto. El procedimiento de lavado es de larga duración y costoso, puesto que sobre todo los productos parcialmente esterificados sólo pueden extraerse lentamente y debido a la elevada hidrofilia de los productos resultan rendimientos malos. La composición en el caso de los polioles superiores está desplazada debido al elevado exceso de ácido acrílico hacia los productos más acrilados. Éstos no se desean en sistemas que van a endurecerse térmicamente, puesto que estos productos se desprenden de la película, difunden a la superficie y pueden dar como resultado superficies pegajosas muy negativas para su uso como componente ablandador en películas que van a endurecerse sólo térmicamente (véase el documento V1).

Alternativamente, puede accederse a los acrilatos de poliol mediante la adición de apertura de anillo de oxiranos con ácido acrílico. Estos productos se caracterizan por regla general por un espectro de subproductos amplio, puesto que las sustancias de partida resultan de reacciones de alcoholes con epíclorhidrina, es decir el contenido en cloro es muy elevado debido a la reacción no regioselectiva.

En la síntesis biocatalítica se describen hasta la fecha esencialmente dos modos diferentes. El primer modo de producción se desarrolla a través del uso de derivados del ácido acrílico activados. En particular se conocen las síntesis biocatalíticas de este tipo con (met)acrilato de vinilo (por ejemplo Derango *et al.*, *Biotechnol Lett.* 1994, 16, 241-246); ésteres de butanodiolmonooxíma del ácido (met)acrílico (Athawale y Manjrekar, *J. Mol. Cat. B Enzym.* 2000, 10, 551-554) o (met)acrilato de trifluoroetilo (Potier *et al.*, *Tetrahedron Lett.* 2000, 41, 3597-3600). Sin embargo, tales derivados del ácido acrílico activados no son de interés para una síntesis industrial de acrilatos de poliol debido a sus elevados costes de producción.

La producción biocatalítica de acrilatos de alcohol puede tener lugar también mediante la esterificación o transesterificación enzimáticas de ácido acrílico o acrilatos de alquilo con diferentes alcoholes.

Así describe por ejemplo el documento JP-A-59220196 la esterificación de ácido acrílico con dioles en tampón fosfato acuoso con ayuda de un extracto bruto de enzima de *Alcaligenes sp.* y pueden transesterificarse enzimáticamente alcoholes grasos insaturados con acrilato de metilo o etilo (Warwel *et al.*, *Biotechnol Lett.* 1996, 10, 283-286). Nurok *et al.* (*J. Mol. Cat. B Enzym.* 1999, 7, 273-282) describen la transesterificación catalizada por lipasa de 2-etilhexanol con acrilato de metilo. La transesterificación enzimática de alcanodiolos cíclicos y de cadena abierta con acrilato de etilo se consigue con una lipasa de *Chromobacterium viscosum* (Hajjar *et al.*, *Biotechnol. Lett.* 1990, 12, 825-830). En el documento US-A-5.240.835 (Genencor International Inc., 1989) se describe la transesterificación de acrilatos de alquilo con alcoholes con la catálisis de un biocatalizador de *Corynebacterium oxydans*. A modo de ejemplo se expone en ese documento la reacción de un exceso molar de 96 veces de acrilato de etilo con 2,2-dimetil-1,3-propanodiol. Únicamente se obtuvo un rendimiento del 21% tras 3 días a 30°C. Tor *et al.* (*Enzym. Microb. Technol.* 1990, 12, 299-304) esterificaron etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol y glicerina con (met)acrilato de metilo o etilo. Las reacciones se catalizaron por la esterasa de hígado de cerdo (PLE), que se había tratado con glutardialdehído y poli(acrilamida-hidrazida). Este tratamiento previo especial de la enzima era necesario para estabilizarlo frente la disolución acuosa de sustrato. La esterificación de glicerina tuvo lugar a una concentración de sustrato de 20 mM y la disolución contenía un 30% en volumen de un tampón fosfato 50 mM (véase también el documento IL 090820, 1989). En el documento EP-A-999 229 (Goldschmidt AG, 1999) se describe la transesterificación catalizada por lipasa de ácido (met)acrílico o (met)acrilatos de alquilo con polioxialquilenos (por ejemplo polietilenglicol). Los polioxialquilenos adecuados contienen 4-200, preferiblemente 8-120 unidades de oxialquileno.

En el documento DE-A-101 56 352.3 anterior se describe un procedimiento para la síntesis enzimática de acrilatos de azúcar.

El documento US-A-5 240 835 da a conocer la transesterificación de ésteres del ácido acrílico con polioles en disolución orgánica usando un biocatalizador de *Corynebacterium glutamicum*, tal como células completas, extractos libres de células o enzimas parcialmente aisladas, en particular transacilasas.

5 La esterificación catalizada por lipasa de polioles con ácidos dicarboxílicos se describe en el estado de la técnica (véase WARWEL S. *ET AL*: "An efficient method for lipase-catalysed preparation of acrylic and methacrylic acid esters", *BIOTECHNOLOGY TECHNIQUES*, tomo 10, n.º 4, 1 de abril de 1996, páginas 283-286). Además se describe en el estado de la técnica la transesterificación catalizada por lipasa de ésteres acrílicos o ésteres metacrilílicos con alcoholes de ácido graso insaturados en diferentes disolventes orgánicos (véase el documento DE 198 56 948 A1).

10 Sin embargo, hasta la fecha no se ha descrito la producción biocatalítica de acrilatos de alcoholes monohidroxilado (3 y más grupos hidroxilo), especialmente alifáticos, cíclicos o no cíclicos. En particular, por el estado de la técnica no se conoce la producción enzimática de polioles alifáticos, poco acrilados, es decir polioles no completamente acrilados.

15 Estos compuestos son especialmente interesantes para su uso en sistemas de endurecimiento doble. Por un lado se desea combinar las propiedades mecánicas muy positivas de las lacas endurecibles por radiación con la posibilidad adicional del endurecimiento térmico como consecuencia del endurecimiento incompleto en zonas de sombra durante el lacado de objetos tridimensionales. El objetivo es una superficie con elevada resistencia al arañado, sin olor y sin adhesión sobre diferentes sustratos. Éstas sólo pueden producirse con dificultad con los productos actuales, puesto que en la esterificación convencional se producen porcentajes muy elevados de productos completamente acrilados o completamente no acrilados, éstos pueden extraerse todavía tras el endurecimiento o bien puramente térmico o bien puramente por radiación.

#### Breve descripción de la invención

25 Por tanto, el objetivo de la invención era desarrollar un procedimiento para la producción de acrilatos de alcoholes alifáticos más hidroxilados. La síntesis debe poder realizarse en particular con un buen rendimiento de productos poco acrilados, tales como por ejemplo monoacrilato de poliol y diacrilato de poliol, pero conducir también a productos completamente esterificados. En particular debe prescindirse de una extracción/procesamiento acuoso de los productos. El objetivo anterior pudo solucionarse sorprendentemente mediante la elección dirigida de las condiciones de procedimiento, en particular trabajando en un medio orgánico.

#### Descripción detallada de la invención

30 Un primer objeto de la invención se refiere a un procedimiento para la síntesis enzimática de acrilatos de poliol, en el que se hace reaccionar un poliol alifático en presencia de una enzima seleccionada entre las lipasas (E.C.3.1.1.3), que transfiere grupos acrilato, en masa o en un medio de reacción líquido, que comprende un disolvente orgánico, con un compuesto de ácido acrílico o un éster alquílico del mismo y dado el caso se aísla(n) de la mezcla de reacción el/los acrilato(s) de poliol formado(s) tras la finalización de la reacción.

35 Un "acrilato de poliol alifático" en el sentido de la invención está acrilado una o múltiples veces.

Preferiblemente al realizar el procedimiento según la invención se obtiene un producto de reacción que, con respecto al contenido total de polioles acrilados, contiene polioles poco acrilados en un porcentaje en moles de desde aproximadamente el 20 hasta el 100% en moles, preferiblemente del 40 al 99% en moles, en particular del 50 al 95% en moles o del 60 al 90% en moles.

40 En un "poliol poco acrilado" en el sentido de la invención, a este respecto el cociente B/A de grupos hidroxilo que pueden acrilarse antes de la reacción (A) y grupos hidroxilo que pueden acrilarse restantes tras la reacción (B) es < 1, tal como por ejemplo de 0,1 a 0,9 o de 0,2 a 0,66.

45 El producto de reacción según la invención representa preferiblemente además una mezcla de producto, en la que la suma de polioles completamente acrilados y completamente no acrilados tras la reacción asciende a menos del 20% en peso, en particular menos del 10% en peso, en cada caso con respecto al peso total de la mezcla de reacción descontando el peso del disolvente dado el caso contenido o aditivos de bajo peso molecular.

Según una forma de realización especial de la invención, el producto de reacción según la invención puede obtenerse añadiendo a la mezcla de reacción compuestos completamente acrilados y dejando que se equilibre la reacción de esterificación.

50 La conversión conseguida según la invención (porcentaje en moles de ésteres de acrilato de poliol, que portan al menos un grupo éster) se encuentra según la invención a al menos el 20% en moles, tal como por ejemplo del 20 al

100% en moles, del 40 al 99% en moles, del 50 al 95% en moles o del 75 al 95% en moles, en cada caso con respecto a los moles utilizados de poliol.

5 El medio de reacción orgánico líquido puede presentar un contenido en agua inicial de hasta aproximadamente el 10% en volumen, pero preferiblemente está esencialmente libre de agua. La reacción puede tener lugar a este respecto en masa o en el caso de que sea ventajoso también tras la adición de un disolvente orgánico adecuado.

10 Como disolvente orgánico se usan preferiblemente aquéllos, que se seleccionan de entre monooles, tales como alcanoles C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tales como por ejemplo metanol, etanol, 1- o 2-propanol, terc-butanol y alcohol terc-amílico, piridina, poli-alquilen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-glicoldialquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éteres, en particular polietilenglicoldialquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éter, tal como por ejemplo dimetoxietano, dietilenglicoldimetil éter, polietilenglicoldimetil éter 500, carbonatos de alquilen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particular carbonato de propileno, ésteres de ácidos alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-acéticos, en particular éster del ácido terc-butylacético, MTBE, acetona, 1,4-dioxano, 1,3-dioxolano, THF, dimetoximetano, dimetoxietano, ciclohexano, metilciclohexano, tolueno, hexano así como sus mezclas de una fase o de múltiples fases.

15 En el procedimiento según la invención se utilizan el compuesto de ácido acrílico y el poliol en general en una razón molar de desde aproximadamente 100:1 hasta 1:1, tal como por ejemplo en el intervalo de desde 30:1 hasta 3:1 o desde 10:1 hasta 5:1.

La concentración de poliol inicial se encuentra por ejemplo en el intervalo de desde aproximadamente 0,1 hasta 20 moles/l, en particular de 0,15 a 10 moles/l.

20 Preferiblemente, el poliol se selecciona de entre compuestos hidrocarbonados de cadena lineal, ramificados o carbocíclicos, saturados o insaturados, con al menos 3 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo (esterificables) en forma ópticamente pura o como mezcla de estereoisómeros. Los compuestos hidrocarbonados insaturados pueden presentar a este respecto 1 o varios, preferiblemente 1, 2 ó 3 dobles enlaces C-C. También pueden utilizarse mezclas de tales polioles.

El poliol es en particular un hidrocarburo de cadena lineal o ramificada saturado con de 3 a 30 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo.

25 Como ejemplos preferidos de polioles que pueden utilizarse pueden mencionarse: glicerina, di-, tri- y poliglicerinas, poli(acetato de vinilo) de bajo peso molecular parcial o completamente hidrolizado, 1,2,4-butanotriol, trimetilolmetano, trimetiloetano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, tripentaeritritol, D-, L- y mesoeritritol, D- y L-arabitol, adonitol, xilitol, sorbitol, manitol, dulcitol e inositolos así como las mezclas y derivados de los mismos. Por "derivados" se entienden en particular alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> éteres, tal como por ejemplo metil éter; alquilen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éteres, tales como por ejemplo éteres o ésteres de etilen- o propilenglicol de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> saturados o insaturados. Según la invención, los polioles utilizados y sus derivados no contienen en particular ningún grupo polialquilen con cuatro o más unidades de oxialquilen, tales como por ejemplo los polioxialquilenos acabados según el documento EP-A-0 999 229. Los polioles preferidos o derivados de los mismos no contienen ninguna unidad de polioxialquilen.

35 El "compuesto de ácido acrílico" utilizado según la invención se selecciona preferiblemente de entre ácido acrílico, sus anhídridos, ácido acrílico sustituido con alquilo inferior, es decir de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, los ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> de los mismos o diacrilatos de etilenglicol; así como mezclas de estos compuestos. Los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> preferidos son en particular grupos metilo o etilo. Los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> preferidos son por ejemplo metilo, etilo, i- o n-propilo, n-, i-, sec- o terc-butilo, n- o i-pentilo; además n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo y n-hexadecilo, y n-octadecilo, así como los análogos con una ramificación o múltiples ramificaciones de los mismos. Preferiblemente se usan ácido (met)acrílico o derivados del ácido (met)acrílico.

45 Derivados adecuados de los compuestos de ácido acrílico anteriores, tales como por ejemplo ácido acrílico y ácido (met)acrílico, son ésteres con monoalcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> cíclicos o de cadena abierta, saturados e insaturados, en particular los ésteres metílicos, etílicos, butílicos y 2-etilhexílicos de los mismos. Los monoalcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> según la invención comprenden preferiblemente grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de la definición anterior o sus homólogos de cadena larga, dado el caso ramificados con hasta 10 átomos de carbono o grupos cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, tales como ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo, que dado el caso pueden estar sustituidos con uno o varios grupos alquilo con de 1 a 3 átomos de C.

50 Si no se proporciona ninguna indicación más, entonces según la invención alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> representa metilo, etilo, n- o i-propilo, n-, sec- o terc-butilo; n- o terc-amilo, así como hexilo de cadena lineal o ramificado. Alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> representa en particular n- o i-propilo, n-, sec- o terc-butilo, n- o terc-amilo, así como hexilo de cadena lineal o ramificado. Alquilen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> representa preferiblemente metileno, etileno, propileno o 1- o 2-butileno.

Las enzimas utilizadas según la invención se seleccionan de entre lipasas (E.C. 3.1.1.3) en forma libre o inmovilizada. Son especialmente adecuadas Novozyme 435 (lipasa de *Candida antarctica B*) o la lipasa de *Aspergillus sp.*, *Burholderia sp.*, *Candida sp.*, *Pseudomonas sp.* o páncreas de cerdo. El contenido en enzima en el medio de reacción se encuentra en particular en el intervalo de desde aproximadamente el 0,1 hasta el 10% en peso, con respecto al poliol utilizado. Las enzimas pueden utilizarse en la reacción según la invención en forma pura o soportada (inmovilizada).

El procedimiento según la invención se realiza preferiblemente de tal manera que la temperatura de reacción se encuentra en el intervalo de desde 0 hasta aproximadamente 100°C tal como en particular en el intervalo de desde 20 hasta 80°C. La duración de la reacción se encuentra habitualmente en el intervalo de desde aproximadamente 3 hasta 72 horas.

El alcohol que se produce dado el caso en la transesterificación (por regla general un alcohol monohidroxilado, tal como por ejemplo metanol o etanol) o el agua de reacción que se produce en la esterificación puede, en caso de que sea necesario, eliminarse de manera adecuada del equilibrio de reacción, de manera continua o por etapas. Para ello son adecuados preferiblemente tamices moleculares (tamaño de poro por ejemplo en el intervalo de aproximadamente 3-10 Angström), o una separación mediante destilación, mediante membranas semipermeables adecuadas o mediante pervaporación. Para el mezclado completo de la mezcla básica de reacción puede utilizarse cualquier procedimiento. No son necesarios dispositivos de agitación especiales. El medio de reacción puede ser de una fase o de múltiples fases y los reactantes se disuelven, suspenden o emulsionan en el mismo, dado el caso se disponen previamente junto con el tamiz molecular. Para iniciar la reacción el medio puede mezclarse con la preparación enzimática. La temperatura se ajusta durante la reacción al valor deseado.

Alternativamente, la reacción también puede realizarse de tal manera que la enzima se disponga previamente en forma inmovilizada en un reactor de lecho fijo y se bombee la mezcla básica de reacción a través de la enzima inmovilizada, dado el caso con recirculación. El agua y/o alcohol de reacción pueden eliminarse de la mezcla de reacción a este respecto también de manera continua o por etapas.

El procedimiento según la invención puede realizarse de manera discontinua, de manera semicontinua o de manera continua en biorreactores convencionales. El experto en la técnica está familiarizado con los modos de funcionamiento y los biorreactores adecuados, que se describen por ejemplo en Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, Thieme Verlag, palabra clave "Bioreaktor" o Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, tomo B4, páginas 381 y siguientes, a los que se hace referencia expresa por la presente. El experto en la técnica puede adaptar el funcionamiento del reactor y el control del procedimiento a los respectivos requisitos de la reacción de esterificación deseada.

Tras la finalización de la reacción puede aislarse el acrilato de poliol deseado de la mezcla básica de reacción, tal como por ejemplo purificarse cromatográficamente, y utilizarse entonces para la producción de los polímeros o copolímeros deseados.

Un objeto adicional de la invención se refiere a un procedimiento para la producción de acrilatos de poliol poliméricos, en el que se produce al menos un acrilato de poliol de la manera anterior; dado el caso se separa de la mezcla de reacción el acrilato de poliol; y, dado el caso se polimeriza junto con comonomeros adicionales.

Comonomeros adecuados adicionales son: otros acrilatos de poliol producidos según la invención del tipo según la invención o monómeros polimerizables, tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido itacónico, sus sales alcalinas o de amonio y sus ésteres, ésteres O-vinílicos de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>, N-vinilamidas de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-viniloxazolidona, N-vinilimidazol, N-vinilimidazol cuaternizado, (met)acrilamida, (met)acrilonitrilo, etileno, propileno, butileno, butadieno, estireno. Ejemplos de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> adecuados son ácidos saturados, tales como ácidos fórmico, acético, propiónico y n- e i-butírico, ácido n- e i-valerianoico, ácido caprónico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido miristínico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquidónico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico y ácido melísico.

La producción de tales polímeros tiene lugar por ejemplo en analogía con el procedimiento descrito en general en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición, 2000, publicación electrónica, palabra clave: Polymerisation Process". La (co)polimerización tiene lugar preferiblemente como polimerización por radicales en forma de polimerización en disolución, en suspensión, por precipitación o en emulsión o mediante polimerización en masa, es decir sin disolvente.

Un objeto adicional de la invención se refiere a un procedimiento para la producción de acrilatos de poliol poliméricos, en el que se produce al menos un acrilato de poliol de la manera anterior; dado el caso se separa de la mezcla de reacción el acrilato de poliol esterificado de manera incompleta; y, dado el caso se polimeriza junto con

comonómeros adicionales.

Comonómeros adecuados adicionales son por ejemplo: otros acrilatos de polioliol producidos según la invención del tipo según la invención o monómeros polimerizables, tales como por ejemplo óxido de etileno y óxido de propileno.

5 La producción de tales polímeros tiene lugar de manera catalizada por metal sin ruptura alcalina de los ésteres, tal como se describe por ejemplo en los documentos US 6.359.101, DE 198 17 676, DE 199 13 260, US 6.429.342; US 6.077.979 y US 5.545.601.

10 Un objeto adicional de la invención se refiere al uso de los acrilatos de polioliol según la invención para la producción de lacas y en particular masa endurecibles por radiación, tal como en particular lacas endurecibles por radiación. Para ello se utilizan acrilatos de polioliol, tales como por ejemplo acrilatos de glicerina, triacrilatos de trimetilolpropano o acrilatos de pentaeritritol, en forma de sus mono-, di- o poli(acrilatos) (o sus mezclas) como homo- o copolímeros para lacas que van a endurecerse por radiación por ejemplo en sistema de curado doble. Sistemas de este tipo se describen por ejemplo en el documento WO-A-98/00456, al que se hace referencia expresa por la presente.

Además de los acrilatos de polioliol (A) obtenibles según el procedimiento según la invención, una masa endurecible por radiación según la invención puede contener además los siguientes componentes:

15 (B) al menos un compuesto polimerizable distinto de (A) con varios grupos copolimerizables, etilénicamente insaturados,

(C) dado el caso diluyentes reactivos,

(D) dado el caso un fotoiniciador así como

(E) dado el caso aditivos típicos de lacas adicionales.

20 Como compuestos (B) se tienen en cuenta compuestos polimerizables por radicales, endurecibles por radiación, con varios, es decir al menos dos, grupos copolimerizables, etilénicamente insaturados.

Preferiblemente, en el caso de los compuestos (B) se trata de compuestos de vinil éter o (met)acrilato, se prefieren especialmente en cada caso los compuestos de acrilato, es decir los derivados del ácido acrílico.

25 Los compuestos (B) de vinil éter y (met)acrilato preferidos contienen hasta 20, preferiblemente hasta 10 y de manera muy especialmente preferible hasta 6, tal como por ejemplo 2, 3, 4 ó 5 dobles enlaces copolimerizables, etilénicamente insaturados.

Se prefieren especialmente aquellos compuestos (B) con un contenido en dobles enlaces etilénicamente insaturados de 0,1 - 0,7 moles/100 g, de manera muy especialmente preferible 0,2 - 0,6 moles/100 g.

30 El peso molecular promedio en número  $M_n$  de los compuestos (B) se encuentra, cuando no se indique lo contrario, preferiblemente por debajo de 15000, de manera especialmente preferible a 300 - 12000, de manera muy especialmente preferible a de 400 a 5000 y en particular a 500 - 3000 g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como patrón y tetrahidrofurano como eluyente).

35 Como ejemplos de compuestos (B) se mencionan: compuestos de (met)acrilato, tales como ésteres del ácido (met)acrílico y en particular ésteres del ácido acrílico; así como vinil éteres de alcoholes mono o polihidroxilados, en particular aquéllos, que además de los grupos hidroxilo no contienen ningún grupo funcional adicional o en todo caso grupos éter. Ejemplos de alcoholes monohidroxilados son en particular metanol, etanol y n- e i-propanol. Ejemplos de tales alcoholes polihidroxilados son por ejemplo alcoholes bifuncionales, tales como etilenglicol, propilenglicol y sus representantes más condensados, por ejemplo tales como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, etc., 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, neopentilglicol, compuestos fenólicos alcoxilados, tales como bisfenoles etoxilados o propoxilados, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodimetanol, alcoholes trifuncionales y de funcionalidad superior, tales como glicerina, trimetilolpropano, butanotriol, trimetiloletano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol y los alcoholes alcoxilados, en particular etoxilados y/o propoxilados, correspondientes.

45 Los productos de alcoxilación pueden obtenerse de manera conocida mediante la reacción de los alcoholes anteriores con óxidos de alquileo, en particular óxido de etileno o propileno. Preferiblemente, el grado de alcoxilación de cada grupo hidroxilo asciende a de 0 a 10, es decir 1 mol de grupos hidroxilo puede estar alcoxilado con hasta 10 moles de óxidos de alquileo.

Como compuestos de (met)acrilato se mencionan además poliéster-(met)acrilatos, tratándose de los ésteres de ácido (met)acrílico o vinil éteres de poliesteroles, así como (met)acrilatos de uretano, epóxido o melamina.

5 Los (met)acrilatos de uretano puede obtenerse por ejemplo mediante la reacción de poliisocianatos con (met)acrilatos de hidroxialquilo y dado el caso agentes de prolongación de cadena tales como dioles, polioles, diaminas, poliaminas o ditioles o politioles.

Los (met)acrilatos de uretano tienen preferiblemente un peso molecular promedio en número  $M_n$  de desde 500 hasta 20000, en particular desde 750 hasta 10000, de manera especialmente preferible de 750 a 3000 g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como patrón).

10 Los (met)acrilatos de uretano tienen preferiblemente un contenido de desde 1 hasta 5, de manera especialmente preferible desde 2 hasta 4 moles de grupos (met)acrilo por 1000 g de (met)acrilato de uretano.

Los (met)acrilatos de epóxido pueden obtenerse mediante la reacción de epóxidos con ácido (met)acrílico. Como epóxidos se tienen en cuenta por ejemplo olefinas epoxidadas o glicidil éteres, por ejemplo bisfenol-A-diglicidil éter o glicidil éteres alifáticos, tales como butanodioldiglicil éter.

15 Los (met)acrilatos de melamina pueden obtenerse mediante la reacción de melamina con ácido (met)acrílico o sus ésteres.

20 Los (met)acrilatos de epóxido y los (met)acrilatos de melamina tienen preferiblemente un peso molecular promedio en número  $M_n$  de desde 500 hasta 20000, de manera especialmente preferible desde 750 hasta 10000 g/mol y de manera muy especialmente preferible desde 750 hasta 3000 g/mol; el contenido en grupos (met)acrilo asciende preferiblemente a de 1 a 5, de manera especialmente preferible de 2 a 4 por 1000 g de (met)acrilato de epóxido o (met)acrilato de melamina (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como patrón y tetrahidrofurano como eluyente).

Además son adecuados (met)acrilatos de carbonato, que de media contienen preferiblemente de 1 a 5, en particular de 2 a 4, de manera especialmente preferible de 2 a 3 grupos (met)acrilo y de manera muy especialmente preferible 2 grupos (met)acrilo.

25 El peso molecular promedio en número  $M_n$  de los (met)acrilatos de carbonato es preferiblemente inferior a 3000 g/mol, de manera especialmente preferible inferior a 1500 g/mol, de manera especialmente preferible inferior a 800 g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como patrón, disolvente tetrahidrofurano).

30 Los (met)acrilatos de carbonato puede obtenerse de manera sencilla mediante la transesterificación de ésteres de ácido carboxílico con alcoholes polihidroxilados, preferiblemente dihidroxilados (dioles, por ejemplo hexanodiol) y la esterificación posterior de los grupos OH libres con ácido (met)acrílico o también la transesterificación con ésteres de ácido (met)acrílico, tal como se describe por ejemplo en el documento EP-A 92 269. Éstos también pueden obtenerse mediante la reacción de fosgeno, derivados de urea con alcoholes polihidroxilados, por ejemplo dihidroxilados.

35 Como diluyentes reactivos (compuestos (C)) se tienen en cuenta compuestos endurecibles por radiación, polimerizables por radicales o catiónicamente con sólo un grupo copolimerizable, etilénicamente insaturado.

40 Se mencionan por ejemplo (met)acrilatos de alquilo  $C_1$ - $C_{20}$ , compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C, vinil ésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, vinil éteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados y sus anhídridos e hidrocarburos alifáticos con de 2 a 8 átomos de C y 1 ó 2 dobles enlaces.

Como ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico se prefieren aquéllos con un resto alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , tales como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo.

En particular también son adecuadas mezclas de los ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico.

45 Vinil ésteres de ácidos carboxílicos con de 1 a 20 átomos de C son por ejemplo laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo y acetato de vinilo.

Ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados y sus anhídridos pueden ser, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico o anhídrido del ácido maleico, preferiblemente ácido acrílico.

Como compuestos vinilaromáticos se tienen en cuenta por ejemplo viniltolueno, -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno.

Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Vinil éteres adecuados son por ejemplo vinilmetil éter, vinilisobutil éter, vinilhexil éter y viniloctil éter.

- 5 Como hidrocarburos no aromáticos con de 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces olefínicos se mencionan butadieno, isopreno, así como etileno, propileno e isobutileno.

Además pueden utilizarse N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona así como N-vinilcaprolactama.

- 10 Como fotoiniciadores (D) pueden usarse los fotoiniciadores conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo aquéllos en "Advances in Polymer Science", volumen 14, Springer Berlin 1974 o en K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, volumen 3; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, Londres.

- 15 Se tienen en cuenta por ejemplo óxidos de mono- o bisacilfosfina Irgacure 819 (óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina), tal como se describen por ejemplo en los documentos EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196 18 720, EP-A 495 751 o EP-A 615 980, por ejemplo óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Lucirin<sup>®</sup> TPO), 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato de etilo, benzofenonas, hidroxiacetofenonas, ácidos fenilglioxílico y sus derivados o mezclas de estos fotoiniciadores. Como ejemplos se mencionan benzofenona, acetofenona, acetonaftoquinona, metiletil cetona, valerofenona, hexanofenona,  $\alpha$ -fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, 4-morfolinodesoxibenzoína, p-diacetilbenzol, 4-aminobenzofenona, 4'-metoxiacetofenona,  $\beta$ -metilanttraquinona, terc-butilanttraquinona, éster del ácido anttraquinocarboxílico, benzaldehído,  $\alpha$ -tetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 10-tioxantenona, 3-acetilfenantreno, 3-acetilindol, 9-fluorenona, 1-indanona, 1,3,4-triacetilbenzol, tioxanten-9-ona, xanten-9-ona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2,4-di-isopropiltioxantona, 2,4-diclorotioxantona, benzoína, iso-butil éter de benzoína, cloroxantenona, tetrahidropiraniol éter de benzoína, metil éter de benzoína, etil éter de benzoína, butil éter de benzoína, iso-propil éter de benzoína, metil éter de 7-H-benzoína, benzo[de]antraceno-7-ona, 1-naftaldehído, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 25 4-clorobenzofenona, cetona de Michler, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloroacetofenona, 1-hidroxiacetofenona, acetofenonadimetilcetal, o-metoxibenzofenona, trifenilfosfina, tri-o-tolilfosfina, benzo[a]antraceno-7,12-diona, 2,2-dietoxiacetofenona, bencilcetales, tales como bencildimetilcetal, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, anttraquinonas tales como 2-metilanttraquinona, 2-etilanttraquinona, 2-terc-butilanttraquinona, 1-cloroanttraquinona, 2-amilanttraquinona y 2,3-butanodiona.
- 30

También son adecuados los fotoiniciadores que no producen amarilleamiento o producen sólo poco amarilleamiento del tipo éster del ácido fenilglioxílico, tal como se describen en los documentos DEA 198 26 712, DE-A 199 13 353 o WO 98/33761.

Entre los fotoiniciadores mencionados se prefieren los óxidos de fosfina,  $\alpha$ -hidroxicetonas y benzofenonas.

- 35 En particular pueden usarse también mezclas de diferentes fotoiniciadores.

Los fotoiniciadores puede usarse solos o en combinación con un promotor de la fotopolimerización, por ejemplo del tipo de ácido benzoico, amina o similar.

- 40 Como aditivos típicos de lacas adicionales (E) pueden usarse por ejemplo antioxidantes, inhibidores de la oxidación, estabilizadores, activados (aceleradores), cargas, pigmentos, colorantes, agentes de desgasificación, abrillantadores, agentes antiestáticos, retardadores de la llama, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes auxiliares de dilatación, aglutinantes, agentes antiespumantes, sustancias olorosas, agentes tensioactivos, modificadores de la viscosidad, ablandadores, plastificantes, resinas de adhesividad (agentes de pegajosidad), quelantes o agentes de compatibilidad (compatibilizantes).

- 45 Como aceleradores para el endurecimiento posterior térmico pueden usarse por ejemplo octoato de estaño, octoato de zinc, laureato de dibutilestaño o diaza[2.2.2]bicciclooctano.

- 50 Además pueden añadirse uno o varios iniciadores activables fotoquímica y/o térmicamente, por ejemplo peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoílo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-terc-butilo, azobis-isobutironitrilo, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, percarbonato de di-isopropilo, octoato de terc-butilo o benzopinacol, así como por ejemplo aquellos iniciadores activables térmicamente que presentan una vida media a 80°C de más de 100 horas, tales como peróxido de di-t-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de dicumilo, perbenzoato de t-

butilo, pinacoles sililados, que pueden obtenerse comercialmente por ejemplo bajo el nombre comercial ADDID 600 de la empresa Wacker o N-óxidos de amina que contienen grupos hidroxilo, tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo, etc. Ejemplos adicionales de iniciadores adecuados se describen en "Polymer Handbook", 2ª edición, Wiley & Sons, Nueva York.

- 5 Como espesantes se tienen en cuenta además de los (co)polimerizados (co)polimerizados por radicales, espesantes orgánicos e inorgánicos habituales tales como hidroximetilcelulosa o bentonitas.

Como quelantes pueden usarse por ejemplo ácido etilendiaminoacético y sus sales así como  $\beta$ -dicetonas.

- 10 Las cargas adecuadas comprenden silicatos, por ejemplo silicatos obtenibles mediante la hidrólisis de tetracloruro de silicio tales como Aerosil® de la empresa Degussa, tierra silíceas, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio, carbonatos de calcio, etc.

- 15 Los estabilizadores adecuados comprenden los absorbedores de UV típicos tales como oxanilidas, triazinas y benzotriazol (este último obtenible como las marcas Tinuvin® de Ciba-Spezialitätenchemie) y benzofenonas. Éstos pueden utilizarse solos o junto con eliminadores de radicales adecuados, por ejemplo aminas impedidas estéricamente tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-terc-butilpiperidina o sus derivados, por ejemplo sebacinato de bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidilo). Los estabilizadores se utilizan habitualmente en cantidades de desde el 0,1 hasta el 5,0% en peso, con respecto a los componentes sólidos contenidos en la preparación.

- 20 Estabilizadores adicionalmente adecuados son por ejemplo los N-oxilos, tales como por ejemplo 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, fosfito de 4,4',4"-tris(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo) o 3-oxo-2,2,5,5-tetrametilpirrolidin-N-oxilo, fenoles y naftoles, tales como por ejemplo p-aminofenol, p-nitrosfenol, 2-terc-butilfenol, 4-terc-butilfenol, 2,4-di-terc-butilfenol, 2-metil-4-terc-butilfenol, 4-metil-2,6-terc-butilfenol (2,6-terc-butil-p-cresol) o 4-terc-butil-2,6-dimetilfenol, quinonas, tales como por ejemplo hidroquinona o monometil éter de hidroquinona, aminas aromáticas, tales como por ejemplo N,N-difenilamina, N-nitroso-difenilamina, fenilendiaminas, tales como por ejemplo N,N'-dialquil-para-fenilendiamina, pudiendo ser los restos alquilo iguales o diferentes y están constituidos en cada caso independientemente entre sí de 1 a 4 átomos de carbono y pudiendo ser de cadena lineal o ramificados, hidroxilaminas, tales como por ejemplo N,N-diethylhidroxilamina, derivados de urea, tales como por ejemplo urea o tiourea, compuestos que contienen fósforo, tales como por ejemplo trifenilfosfina, fosfito de trifenilo o fosfito de trietilo o compuestos que contienen azufre, tales como por ejemplo sulfuro de difenilo o fenotiazina.

Composiciones típicas para masas endurecibles por radiación son por ejemplo

- 30 (A) el 20 - 100% en peso, preferiblemente el 40 - 90, de manera especialmente preferible el 50 - 90 y en particular el 60 - 80% en peso,
- (B) el 0 - 60% en peso, preferiblemente el 5 - 50, de manera especialmente preferible el 10 - 40 y en particular el 10 - 30% en peso,
- 35 (C) el 0 - 50% en peso, preferiblemente el 5 - 40, de manera especialmente preferible el 6 - 30 y en particular el 10 - 30% en peso,
- (D) el 0 - 20% en peso, preferiblemente el 0,5 - 15, de manera especialmente preferible el 1 - 10 y en particular el 2 - 5% en peso así como
- (E) el 0 - 50% en peso, preferiblemente el 2 - 40, de manera especialmente preferible el 3 - 30 y en particular el 5 - 20% en peso,
- 40 con la condición de que (A), (B), (C), (D) y (E) juntos den como resultado el 100% en peso.

- 45 El recubrimiento de sustratos con masas de recubrimiento según la invención tiene lugar según procedimientos habituales conocidos para el experto en la técnica, colocándose al menos una masa de recubrimiento sobre el sustrato que va a recubrirse con el grosor deseado y eliminando los componentes volátiles dado el caso contenidos de la masa de recubrimiento, dado el caso con calentamiento. Esta operación puede repetirse en caso de que se desee una o múltiples veces. La aplicación sobre el sustrato puede tener lugar de manera conocida, por ejemplo mediante pulverización, aplicación con espátula, aplicación con rasqueta, aplicación con pincel, aplicación con rodillo, aplicación con cilindro, vertido, laminación, inyección trasera o coextrusión. El grosor de recubrimiento se encuentra por regla general en un intervalo de desde aproximadamente 3 hasta 1000 g/m<sup>2</sup> y preferiblemente de 10 a 200 g/m<sup>2</sup>.

5 Los polímeros producidos según la invención pueden utilizarse también en procedimientos para recubrir sustratos, en los que se aplica la masa de recubrimiento sobre el sustrato y dado el caso se seca, se endurece con haces de electrones o irradiación con rayos UV en una atmósfera que contiene oxígeno o preferiblemente bajo gas inerte, dado el caso a temperaturas de hasta la magnitud de la temperatura de secado y a continuación se trata térmicamente a temperaturas de hasta 160°C, preferiblemente entre 60 y 160°C.

El procedimiento para recubrir sustratos puede realizarse también de tal manera que tras la aplicación de la masa de recubrimiento en primer lugar se trate térmicamente a temperaturas de hasta 160°C, preferiblemente entre 60 y 160°C, y a continuación se endurezca con haces de electrones o irradiación con rayos UV bajo oxígeno o preferiblemente bajo gas inerte.

10 El endurecimiento de las películas formadas sobre el sustrato puede tener lugar en caso de que se desee de manera exclusivamente térmica. Sin embargo, en general se endurecen los recubrimientos tanto mediante irradiación con radiación de alta energía como térmicamente.

15 El endurecimiento puede tener lugar también adicionalmente o en lugar del endurecimiento térmico mediante radiación NIR, denominándose radiación NIR en este caso la radiación electromagnética en el intervalo de longitudes de onda de desde 760 nm hasta 2,5 m, preferiblemente desde 900 hasta 1500 nm.

Dado el caso, cuando se aplican varias capas del agente de recubrimiento unas sobre otras, puede tener lugar tras cada operación de recubrimiento un endurecimiento térmico, por NIR y/o por radiación.

20 Como fuentes de radiación para el endurecimiento por radiación son adecuados por ejemplo irradiadores de baja presión e irradiadores de presión media de mercurio, con irradiadores de alta presión así como tubos fluorescentes, irradiadores de impulsos, irradiadores de halogenuro de metal, unidades de flash electrónico, con lo que es posible un endurecimiento por radiación sin fotoiniciador, o irradiador de excímero. El endurecimiento por radiación tiene lugar mediante la acción de radiación de alta energía, es decir radiación UV o luz del día, preferiblemente luz que irradia en el intervalo de longitudes de onda de  $\lambda=200$  a 700 nm, de manera especialmente preferible de  $\lambda=200$  a 500 nm y de manera muy especialmente preferible  $\lambda=250$  a 400 nm, o mediante irradiación con electrones de alta energía (radiación electrónica; de 150 a 300 keV). Como fuentes de radiación sirven por ejemplo lámparas de vapor de mercurio de alta presión, láser, lámparas pulsadas (destello), lámparas halógenas o irradiadores de excímero. La dosis de radiación suficiente habitualmente para la reticulación en el caso del endurecimiento por UV se encuentra en el intervalo de desde 80 hasta 3000 mJ/cm<sup>2</sup>.

30 Naturalmente también pueden utilizarse varias fuentes de radiación para el endurecimiento, por ejemplo de dos a cuatro. Éstas pueden irradiar también en intervalos de longitudes de onda en cada caso diferentes.

35 La irradiación puede realizarse dado el caso también con expulsión de oxígeno, por ejemplo bajo una atmósfera de gas inerte. Como gases inertes son adecuados preferiblemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono, o gases de combustión. Por lo demás la irradiación puede tener lugar cubriendo la masa de recubrimiento con medios transparentes. Medios transparentes son por ejemplo láminas de plástico, vidrio o líquidos, por ejemplo agua. Se prefiere especialmente una irradiación de la manera tal como se describe en el documento DE-A1 199 57 900.

Los polímeros producidos según la invención también pueden emplearse en un procedimiento para el recubrimiento de sustratos, en el que

- i) se recubre un sustrato con una masa de recubrimiento, tal como se describió anteriormente,
- 40 ii) se eliminan los componentes volátiles de la masa de recubrimiento para la formación de película en condiciones, en las que el fotoiniciador (C) aún no forma esencialmente ningún radical libre,
- iii) dado el caso se irradia la película formada en la etapa ii) con radiación de alta energía, endureciéndose previamente la película, y a continuación dado el caso se procesa mecánicamente el objeto recubierto con la película endurecida previamente o se pone en contacto la superficie de la película endurecida previamente con otro sustrato, y
- 45 iv) se endurece finalmente la película térmicamente o con radiación NIR.

A este respecto las etapas iv) y iii) también pueden realizarse en el orden inverso, es decir la película puede endurecerse en primer lugar térmicamente o por radiación NIR y entonces con radiación de alta energía.

Ahora se explicará más detalladamente la invención mediante los siguientes ejemplos.

Datos generales:

A) Cromatografía de gases:

5 Se separaron los productos de reacción de glicerina y trimetilolpropano con los acrilatos por cromatografía de gases en una columna capilar CP-Sil 19 (el 14% de cianopropil-fenilo, el 86% de dimetilpolisiloxanos) de la empresa Varian. Para el análisis por CG de los productos de reacción de sorbitol y eritritol con acrilatos se trataron 50 µl de disolución de reacción con 950 µl de Silon HTP (empresa Supelco) durante 10 min. a 20°C y a continuación se analizaron en una columna capilar CP-Sil 5 (el 100% de dimetilpolisiloxanos, empresa Varian).

B) Determinación del “porcentaje extraíble total”:

10 El porcentaje extraíble total de lacas endurecidas térmicamente se determina mediante la extracción con acetona de pastillas de laca endurecidas térmicamente.

a) Producción de las pastillas de laca y ensayo:

15 Se pesan (5 g) las lacas que van a someterse a ensayo recién iniciadas (sin fotoiniciador). Se endurecen las pastillas de laca durante 24 h a 60°C en una estufa de secado. Tras el endurecimiento se dividen por la mitad las películas. Se pesa cada mitad (balanza analítica, en cada caso un vaso de precipitados para la extracción y un vaso de precipitados sin acetona para la comparación). Un vaso de precipitados (Ac) se llena con 100 g de acetona. Se cierran ambos vasos de precipitados con tapas y se almacenan durante 24 h a 23°C / al 55% de humedad relativa del aire.

20 Tras el almacenamiento se vierte la acetona de los vasos de precipitados Ac (a través de un tamiz de nailon, para retener eventualmente los fragmentos de pastilla). Se secan todos los vasos de precipitados sin tapa durante 2 h a 80°C y vuelven a pesarse tras el enfriamiento.

b) Cálculo:

$$\frac{m_0Lu - m_1Lu}{mT_0Lu} * 100 = \Delta Lu \text{ (\% de pérdida de comprimido almacenado en aire)}$$

$$\frac{m_0Ac - m_1Ac}{mT_0Ac} * 100 = \Delta Ac \text{ (\% de pérdida de comprimido almacenado en acetona)}$$

$\Delta Ac - \Delta Lu =$  % porcentaje extraíble

25  $mT_0Lu$  masa de pastilla Lu antes del almacenamiento en aire

$m_0Lu$  masa de vaso de precipitados + pastilla Lu antes del almacenamiento en aire

$m_1Lu$  masa de vaso de precipitados + pastilla Lu tras el almacenamiento en aire

$mT_0Ac$  masa de pastilla Ac antes del almacenamiento en acetona

$m_0Ac$  masa de vaso de precipitados + pastilla Lu antes del almacenamiento en acetona

30  $m_1Ac$  masa de vaso de precipitados + pastilla Lu tras el almacenamiento en acetona

c) Blanco

El blanco sometido a ensayo conjuntamente en cada determinación (1/2 pastilla durante 24 h en aire) sirve para registrar eventuales pérdidas de material durante el secado. Según la experiencia todos los blancos pierden durante el secado el 0,2% - 0,5%. Esta pérdida se resta de la pérdida de la muestra extraída.

**Ejemplo 1: Reacción de TMP con acrilato de metilo en MTBE**

5 Se agitó a reflujo una mezcla de 0,1 moles (13,4 g) de trimetilolpropano (TMP), 1,0 moles (86,1 g) de acrilato de metilo, 200 ml de MTBE, 20 g de un tamiz molecular de 5 Å y 2,0 g de Novozym 435 (lipasa de *Candida antarctica B*) durante 24 h. Se separó la enzima mediante filtración, se eliminó mediante destilación en un evaporador rotatorio el MTBE a vacío y se obtuvieron 22 g de producto bruto (líquido transparente, amarillento).

Se tomó una muestra, se silió y se analizó por medio de CG. Según el análisis de CG el producto presentaba la siguiente composición: un 16% de TMP, un 60% de monoacrilato de TMP, un 21% de diacrilato de TMP, <1% de triacrilato de TMP.

**Ejemplo 2: Reacción de glicerina con acrilato de metilo en MTBE, sin tamiz molecular**

10 Se agitó una mezcla de 125 mmoles (11,5 g) de glicerina, 1,25 moles (107,6 g) de acrilato de metilo, 250 ml de acetona y 2,5 g de Novozym 435 (lipasa de *Candida antarctica B*) durante 2 días a 40°C. Se separó la enzima mediante filtración (puede reutilizarse) y se eliminó mediante destilación en un evaporador rotatorio la acetona. Se obtuvieron 27 g de producto bruto (líquido transparente, amarillento).

15 Se tomó una muestra, se silió y se analizó por medio de CG. Según el análisis de CG el producto presentaba la siguiente composición: un 6% de glicerina, un 54% de monoacrilato de glicerina, un 37% de diacrilato de glicerina, <1% de triacrilato de glicerina.

Porcentaje extraíble total tras endurecimiento térmico o por UV: < 5% en peso

**Ejemplo 3: Reacción de TMP con acrilato de metilo**

20 a) Se agitó una mezcla de 0,5 moles (67 g) de TMP, 5 moles (430,5 g) de acrilato de metilo, 100 g de tamiz molecular (5 Å) y 10 g de Novozym 435 (lipasa de *Candida antarctica B*) durante 72 horas a 60°C. Se separó la enzima mediante filtración y se separó el filtrado de manera destilativa de los componentes de escasa volatilidad. Resultaron 142 g de TMPTA (líquido transparente, incoloro).

Se tomó una muestra y se silió. Según el análisis de CG el TMP había reaccionado en >99%, es decir se generó de manera casi completa triacrilato.

25 Porcentaje extraíble total tras endurecimiento por UV: < 5% en peso

b) Se agitó una mezcla de 0,5 moles (67 g) de TMP, 5 moles (430,5 g) de acrilato de metilo, 100 g de tamiz molecular (5 Å) y 10 g de Novozym 435 (lipasa de *Candida antarctica B*) durante 24 h a 40°C. Se separó la enzima mediante filtración y se separó el filtrado de manera destilativa de los componentes de escasa volatilidad. Resultaron 104 g de producto (líquido transparente, incoloro).

30 Se tomó una muestra y se silió. Según el análisis de CG el producto presentaba la siguiente composición: un 2% de TMP, un 22% de monoacrilato de TMP, un 72% de diacrilato de TMP, <3% de triacrilato de TMP.

Porcentaje extraíble total tras endurecimiento térmico o por UV: < 5% en peso

**Ejemplo 4: Reacción de TMP con ácido acrílico (ejemplo comparativo 1)**

35 Se disolvió una mezcla de 0,5 moles (67 g) TMP, el 0,5% en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,8 moles (99 g) de ácido acrílico en ciclohexano y se purgó el agua de reacción que se produjo hasta un rendimiento del 50% o del 66%. Se purificó de manera destilativa la mezcla básica en cada caso hasta un índice de acidez de 40. Resultaron 108 g o 120 g de producto (líquidos transparentes, amarillentos).

Se tomó una muestra y se silió. Según el análisis de CG el producto presentaba la siguiente composición.

40 Rendimiento [50%]: un 15% de TMP, 45% de monoacrilato de TMP, un 23% de diacrilato de TMP, un 17% de triacrilato de TMP.

Porcentaje extraíble total tras endurecimiento térmico: el 33% en peso (acetato de butilo, temperatura ambiente)

Porcentaje extraíble total tras endurecimiento por UV: el 47% en peso (acetato de butilo, temperatura ambiente)

Rendimiento [67%]: un 2% de TMP, un 15% de monoacrilato de TMP, un 25% de diacrilato de TMP, un 59% de

triacrilato de TMP.

Porcentaje extraíble total tras endurecimiento térmico: el 64% en peso (acetato de butilo, temperatura ambiente)

Porcentaje extraíble total tras endurecimiento por UV: el 27% en peso (acetato de butilo, temperatura ambiente)

**Ejemplo 5: Reacción de glicerina con acrilato de etilo en terc-butanol**

5 Se agitó una mezcla de 5 mmoles (0,46 g) de glicerina, 50 mmoles (5,0 g) de acrilato de etilo, 10 ml de terc-butanol, 1 g de tamiz molecular (5 Å) y 0,1 g de Novozym 435 (lipasa de *Candida antarctica B*) durante 3 días a 20°C.

Se tomó una muestra, se silió y se analizó por medio de CG.. Según el análisis de CG el producto presentaba la siguiente composición: un 5% en peso de glicerina, un 42% en peso de monoacrilato de glicerina, un 53% en peso de diacrilato de glicerina y <1% en peso de triacrilato de glicerina.

10 **Ejemplo 6: Reacción de glicerina con acrilato de metilo**

Se agitó una mezcla de 125 mmoles (11,5 g) de glicerina, 1,25 moles (107,6 g) de acrilato de metilo, 250 ml de acetona y 2,5 g de Novozym 435 (lipasa de *Candida antarctica B*) durante 2 días a 40°C. Se separó la enzima mediante filtración (y puede reutilizarse). Se eliminó mediante destilación en un evaporador rotatorio la acetona a vacío. Se obtuvieron 19,4 g de producto bruto (líquido transparente, amarillento).

15 Se tomó una muestra, se silió y se analizó por medio de CG. Según el análisis de CG el producto presentaba la siguiente composición: un 15% en peso de glicerina, un 37% en peso de monoacrilato de glicerina, un 46% en peso de diacrilato de glicerina y <1% en peso de triacrilato de glicerina.

**Ejemplo 7: Reacción de glicerina y acrilato de metilo en acetona**

20 Se agitó una mezcla de 0,5 moles (46,3 g) de glicerina, 5 moles (430,5 g) de acrilato de metilo, 500 ml de acetona, 100 g de tamiz molecular (5 Å) y 10,0 g de Novozym 435 (lipasa de *Candida antarctica B*) durante 72 horas a 20°C. Se separó la enzima mediante filtración (y puede reutilizarse) y se concentró el filtrado a vacío. Se obtuvieron 80,9 g de producto bruto (líquido transparente, incoloro).

25 Se tomó una muestra y se silió. Según el análisis de CG el producto presentaba la siguiente composición: un 8% en peso de glicerina, 48% en peso de monoacrilato de glicerina, un 41% en peso de diacrilato de glicerina y un 3% en peso de triacrilato de glicerina.

**Ejemplo 8: Reacción de glicerina y metacrilato de metilo sin disolvente, sin tamiz molecular**

Se agitó una mezcla de 5 mmoles (0,46 g) de glicerina, 50 mmoles (5,0 g) de metacrilato de metilo y 0,1 g de Novozym 435 (lipasa de *Candida antarctica B*) durante 24 horas a 20°C.

30 Se tomó una muestra y se silió. Según el análisis de CG el producto presentaba la siguiente composición: un 15% en peso de glicerina, un 55% en peso de monoacrilato de glicerina, un 30% en peso de diacrilato de glicerina y <1% en peso de triacrilato de glicerina.

**Ejemplo 9: Reacción de eritritol y acrilato de metilo en terc-butanol**

35 Se agitaron 50 mmoles de eritritol (6,1 g), 500 mmoles de acrilato de metilo, 300 ml de terc-butanol y 1,0 g de lipasa inmovilizada de *Candida antarctica* (Novozym 435) durante 72 horas a 40°C. Se separó la enzima mediante filtración y se eliminó el exceso de acrilato de metilo y el disolvente en un evaporador rotatorio a vacío a 40°C.

Se obtuvieron 14,1 g de producto de valor, que según el análisis de CG contenía un 21% en peso de eritritol, un 49% en peso de monoacrilato de eritritol, un 29% en peso de diacrilato de eritritol y < 0,2% en peso de diacrilato de eritritol.

**Ejemplo 10: Reacción de sorbitol con acrilato de metilo en terc-butanol**

40 En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas con un enfriador de reflujo incorporado se agitaron 63,8 g de sorbitol (0,35 moles), 301,3 g de acrilato de metilo (3,5 moles), 2100 ml de terc-butanol y 7,0 g de lipasa liofilizada de *Burholderia sp.* a 40°C durante 72 horas. A continuación se separaron mediante filtración con un crisol filtrante (D3 con capa de gel de sílice) la lipasa y el sorbitol no disuelto y se eliminó el acrilato de metilo y el disolvente en exceso en un evaporador rotatorio a 40°C a vacío. Se obtuvieron 83,3 g de producto.

El análisis de CG dio como resultado un contenido del 45% en peso en monoacrilato de sorbitol, del 42% en peso de diacrilato de sorbitol, del 3% en peso de triacrilato de sorbitol y del 10% en peso de sorbitol.

### **Ejemplo 11: Producción de una capa de laca endurecida**

a) Endurecimiento térmico:

- 5 Se disolvió en acetato de butilo una mezcla del 16% en peso de un producto de reacción del ejemplo 3b o 2, el 50% en peso de Basonat HI 100, el 34% en peso de un poliol así como una mezcla del 3,5% en peso de Irgacure<sup>®</sup> 184 (Ciba Speciality Chemicals) y del 0,5% en peso de Lucirin TPO<sup>®</sup> (BASF AG) con adición del 1% en peso de DBTL y se endureció térmicamente durante 16 h a 60°C. Se generó una película incolora, sin adhesión, tras 30 min. Ésta se enfrió tras 16 h y se extrajo a TA durante 24 h con acetona y a continuación se secó.

10 b) Endurecimiento por UV:

Se irradió la masa de recubrimiento cinco veces bajo una lámpara de alta presión de mercurio no dopado (potencia 120 W/cm) con una separación de la lámpara con respecto al sustrato de 12 cm y a una velocidad de cinta de 5 m/min. El grosor de capa ascendió tras la irradiación a aproximadamente 50 µm.

- 15 Se determinó el amortiguamiento de péndulo según la norma DIN 53157 como 118 ó 110 y es una medida de la dureza del recubrimiento. El dato se indica en golpes de péndulo. Valores elevados significan a este respecto una dureza elevada. Se determinó la embutición de Erichsen según la norma DIN 53156 como 4,6 ó 7,0 y es una medida de la flexibilidad y elasticidad. El dato se indica en milímetros (mm). Valores elevados significan una flexibilidad elevada. Se determinó la adherencia con corte reticular según la norma DIN 53151 y se indica en notas. Valores pequeños significan una adherencia elevada. En cada caso resultó una valoración de 0/5.

- 20 Para el ejemplo comparativo 1 [50%] resultaron los siguientes valores: amortiguamiento de péndulo: 32; embutición de Erichsen: 8,9; adherencia: 1/5.

Por consiguiente se demuestra que usando los acrilatos de poliol según la invención pueden producirse recubrimientos poliméricos con un perfil de propiedades claramente mejorado.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la síntesis enzimática de acrilatos de poliol, en el que se hace reaccionar un poliol alifático en presencia de una enzima seleccionada entre las lipasas (E.C.3.1.1.3), que transfiere grupos acrilato, en masa o en un medio de reacción líquido, que comprende un disolvente orgánico, con un compuesto de ácido acrílico o un éster alquílico del mismo, y dado el caso se aísla(n) de la mezcla de reacción el/los acrilato(s) de poliol formado(s) tras la finalización de la reacción.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usa una lipasa de *Candida sp.*, en particular *Candida antarctica B* o *Burkholderia sp.*
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el medio de reacción líquido presenta un contenido en agua inicial inferior a aproximadamente el 10% en volumen.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de ácido acrílico y el poliol se utilizan en una razón molar de desde aproximadamente 100:1 hasta 1:1.
- 15 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de ácido acrílico se selecciona de entre ácido acrílico, ácido acrílico sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y los ésteres alquílicos de estos compuestos, así como mezclas de los mismos.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el poliol se selecciona de entre compuestos hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados o carbocíclicos, saturados o insaturados, con al menos 3 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo (esterificables) en forma ópticamente pura o como mezcla de estereoisómeros o mezclas de diferentes polioles.
- 20 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el poliol se selecciona de entre hidrocarburos de cadena lineal, ramificados o cíclicos saturados con de 3 a 30 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que al medio de reacción se le añade un poliácilato completamente acilado, siendo el acrilato de poliol el éster de un compuesto de ácido acrílico y de un poliol según la definición en una de las reivindicaciones anteriores.
- 25 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el poliol se selecciona de entre glicerina, diglicerina, triglicerina, 1,2,4-butanotriol, trimetilolmetano, trimetiloetano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, tripentaeritritol, D-, L- y mesoeritritol, D- y L-arabitol, adonitol, xilitol, sorbitol, manitol, dulcitol e inositoles así como de las mezclas y alcoxilatos, preferiblemente etoxi- o propoxilatos de los mismos.
- 30 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente orgánico se selecciona de entre alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, piridina, poli(alquilenglicoldialquil éter), carbonato de alquileo, éster del ácido alquil C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alcanocarboxílico, acetona, 1,4-dioxano, 1,3-dioxolano, THF, dimetoximetano, dimetoxietano y mezclas de los mismos.
- 35 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido en enzima en el medio de reacción se encuentra en el intervalo de desde aproximadamente el 0,01 hasta el 10% en peso, con respecto al poliol utilizado.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de reacción se encuentra en el intervalo de desde 0 hasta aproximadamente 100°C.
- 40 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el medio de reacción es de una fase o de múltiples fases y en el que los reactivos se encuentran disueltos, suspendidos o emulsionados.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se elimina del equilibrio de reacción el alcohol que se produce durante la transesterificación o el agua de reacción que se produce en la esterificación.
- 45 15. Procedimiento para la producción de acrilatos de poliol poliméricos, en el que se produce al menos un acrilato de poliol según un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores; dado el caso se separa de la mezcla de reacción el acrilato de poliol; y, dado el caso se polimeriza junto con comonomeros adicionales.
16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que se hace reaccionar un acrilato de poliol, que contiene esencialmente monoacrilatos de poliol, con al menos un comonomero para dar un copolimerizado lineal.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que se obtiene un producto de reacción que contiene acrilato de poliol con un porcentaje en moles de compuestos, que presentan una funcionalización tanto alcohol como acrilato, de desde aproximadamente el 60 hasta el 100% en moles, con respecto al número de moles totales de acrilato de poliol.
- 5 18. Procedimiento para la producción de lacas, que comprende la producción de un poliacrilato polimérico según un procedimiento según una de las reivindicaciones 15 y 16.
19. Procedimiento según la reivindicación 18 para la producción de lacas endurecibles por radiación y/o endurecibles térmicamente.
- 10 20. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que las lacas presentan un porcentaje extraíble total inferior al 20% en peso.
21. Procedimiento según la reivindicación 20, en el que la laca se endurece térmicamente.