

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 847**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2010 E 10796335 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 2513178**

54 Título: **Dispersiones de poliuretanoacrilatos de baja viscosidad**

30 Prioridad:

19.12.2009 EP 09015763

29.04.2010 EP 10004513

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

07.01.2014

73 Titular/es:

BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH

(100.0%)

Alfred-Nobel-Str. 10

40789 Monheim, DE

72 Inventor/es:

SOMMER, STEFAN;

RISCHE, THORSTEN y

LUEHMANN, ERHARD

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 436 847 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 de poliuretanoacrilatos de baja viscosidad

- En los últimos años se han realizado esfuerzos considerables para proporcionar poliuretanoacrilatos endurecibles por radiación en dispersiones de poliuretanoacrilatos de base acuosa, en lo sucesivo denominadas UV-PUD. La ventaja de las UV-PUD con respecto a los poliuretanoacrilatos convencionales que contienen disolvente o al 100 % es el bajo porcentaje de componentes orgánicos volátiles (*Volatile Organic Compounds*, VOC) con, al mismo tiempo, una baja viscosidad del aglutinante. Para las UV-PUD acuosas, se rompe la dependencia de la viscosidad del peso molecular del poliuretanoacrilato. Entre todos los tipos de aglutinante endurecibles por radiación, la baja viscosidad proporciona a las UV-PUD acuosas una ventaja incuestionable en aplicaciones de inyección.
- Por regla general las UV-PUD están hidrofiliadas por medio de grupos potencialmente iónicos, es decir grupos que mediante neutralización pueden convertirse en grupos iónicos, grupos iónicos o a través de grupos iónicos en presencia de grupos poliéter hidrófilos. Procedimientos probados para la preparación de UV-PUD son el procedimiento de mezcla de prepolímero y el procedimiento en disolvente.
- En el procedimiento de mezcla de prepolímero se prepara el polímero en estado fundido o en presencia de disolventes de alto punto de ebullición, preferentemente 3,5-dimetilpirazol, y se dispersa tras la incorporación y dado el caso la neutralización de los grupos potencialmente iónicos mediante la adición de agua. Este procedimiento está esencialmente limitado a bajos pesos moleculares, para mantener baja la viscosidad en estado fundido. El uso de disolventes de alto punto de ebullición es indeseado por motivos legales.
- En el procedimiento en disolvente, se prepara el polímero en un disolvente de bajo punto de ebullición, con frecuencia acetona (procedimiento en acetona). Tras la incorporación y dado el caso la neutralización de los grupos potencialmente iónicos en el polímero se dispersa mediante la adición de agua, y siempre que no se haya producido aún, se alarga la cadena mediante aminas. A continuación puede separarse por destilación el disolvente del polímero y conducirse de nuevo al proceso. La ventaja de este procedimiento es que también pueden producirse polímeros con alto peso molecular.
- El procedimiento para la síntesis de dispersiones de poliuretano se conoce en general, véase por ejemplo en *Methoden der Organischen Chemie*, Houben-Weyl, 4ª edición, volumen E20 / parte 2, pág. 1659 y siguientes, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987.
- Con mucho, los agentes de hidrofiliación más extendidos que pueden incorporarse mediante síntesis para las UV-PUD son ácidos hidroxicarboxílicos, tales como por ejemplo ácido dimetilolpropiónico y ácido hidroxipivalico.
- Para dispersiones de poliuretano no endurecibles por radiación se conocen además de ácidos hidroxicarboxílicos, también ácidos aminocarboxílicos y ácidos aminosulfónicos como reactivos de hidrofiliación, como por ejemplo la sal de sodio del aducto de Michael de etilendiamina en ácido acrílico (sal de PUD), ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico y ácido (ciclohexilamino)propano-1-sulfónico (*Methoden der Organischen Chemie*, Houben-Weyl, 4ª edición, volumen E20 / parte 2, pág. 1662 y siguientes, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987). Debido a la funcionalidad amina, se usan preferentemente al final de la síntesis, de manera similar a las diaminas usadas en el alargamiento de cadena. En la bibliografía se encuentran, para dispersiones de poliuretano endurecibles por radiación, sólo muy pocos ejemplos en los que se usen ácidos aminocarboxílicos o ácidos aminosulfónicos. Los ejemplos de comparación 7) y 8) en esta solicitud muestran claramente los problemas que pueden aparecer con el uso de ácidos aminocarboxílicos o ácidos aminosulfónicos en dispersiones de poliuretano endurecibles por radiación. De esta manera las UV-PUD hidrofiliadas son con frecuencia o bien altamente viscosas de manera irreversible o bien sedimentan inmediatamente tras la dispersión.
- Independientemente del procedimiento usado, se muestra con frecuencia que las UV-PUD hidrofiliadas mediante ácidos hidroxicarboxílicos, es decir hidrofiliadas de manera potencialmente iónica, presentan una viscosidad elevada directamente tras la síntesis. Cuanto más alta sea la viscosidad inicial de la dispersión, mayor será también la caída de la viscosidad a lo largo de los días y semanas siguientes tras la síntesis. Por lo tanto existía una necesidad general de proporcionar dispersiones de acrilatos con base acuosa, endurecibles por radiación con viscosidad constante y preferentemente baja, dado que por ejemplo para la preparación de barnices se usan espesantes que están ajustados a una viscosidad definida de las UV-PUD. Adicionalmente para la determinación de la calidad de la dispersión se realizan, entre otras, pruebas de almacenamiento a temperatura elevada, no debiendo caer demasiado la viscosidad de las UV-PUD.
- En el documento EP-A 753 531 se describen dispersiones de uretanoacrilato a base de poliesteracrilatos y poliepoxiacrilatos que contienen grupos hidroxilo. Entre los numerosos procedimientos indicados el procedimiento en acetona es el preferido. La reacción de los compuestos que actúan de manera dispersante, componente B), entre otros ácidos hidroxicarboxílicos, se realiza desde el inicio de la uretanización.
- En el documento EP-A 942 022 se describen dispersiones de uretanoacrilato a base de poliesteracrilatos, polieteracrilatos o poliuretanoacrilatos que contienen grupos hidroxilo en combinación con poliepoxiacrilatos. Para la preparación de las dispersiones se mencionan numerosos procedimientos. La reacción de los compuestos que

actúan de manera dispersante, componente B), entre otros ácidos hidroxicarboxílicos, se realiza desde el inicio de la uretanización.

5 Dispersiones de poliuretano acuosas, endurecibles por radiación a base de poliesteracrilatos o polieteracrilatos que contienen grupos hidroxilo se encuentran en el documento EP-A 872 502. La incorporación de los compuestos que actúan de manera dispersante, componente g), entre otros ácidos hidroxicarboxílicos, se realiza desde el inicio de la uretanización.

10 En el documento WO-A 2006089935 se describen dispersiones de uretanoacrilato a base de alofanatoacrilatos que contienen NCO en combinación con monómeros de acrilato que contienen grupos hidroxilo y/o con poliepoxiacrilatos, poliesteracrilatos, polieteracrilatos, poliuretanoacrilatos o policarbonatoacrilatos que contienen grupos hidroxilo. En todos los ejemplos expuestos se realiza la reacción de los compuestos que actúan de manera dispersante, componente d), entre otros ácidos hidroxicarboxílicos, desde el inicio de la uretanización.

15 En el documento WO-A 2006138557 se describen dispersiones de uretanoacrilato a base de poliepoxiacrilatos, poliesteracrilatos, polieteracrilatos o poliuretanoacrilatos que contienen grupos hidroxilo en combinación con hidroxilalquilacrilatos. Para la preparación de las dispersiones se mencionan numerosos procedimientos. La reacción de los compuestos que actúan de manera dispersante, componente c), entre otros ácidos hidroxicarboxílicos, se realiza en los ejemplos indicados desde el inicio de la uretanización.

En el documento EP-A 1845143 se describen dispersiones de uretanoacrilato a base de acrilatos dihidroxifuncionales en combinación con acrilatos monohidroxifuncionales. El compuesto hidrófilo, componente (iii), entre otros ácidos hidroxicarboxílicos, se transforma en este caso desde el inicio de la uretanización.

20 En el documento EP-A 2113523 se describen sistemas de recubrimiento endurecibles por radiación antiadherentes a base de dispersiones de poliuretano acuosas, de alto peso molecular. La reacción del componente (A) que actúa de manera dispersante, entre otros ácidos hidroxicarboxílicos, se realiza en los ejemplos indicados desde el inicio de la uretanización.

25 En el documento WO-A 01/42329 se describen dispersiones de poliuretano acuosas que contienen grupos isocianato bloqueados en las que el poliuretano está construido a partir de poliisocianatos alifáticos, compuestos con grupos funcionales reactivos con isocianato así como con enlaces que pueden activarse por radiación actínica, compuestos alifáticos de bajo peso molecular con grupos funcionales reactivos con isocianato, compuestos con grupos funcionales reactivos con isocianato y grupos funcionales dispersantes así como agentes de neutralización para los grupos funcionales dispersantes. En los ejemplos se describe un poliuretanoacrilato terminado con isocianato (prepolímero de NCO), que se prepara a partir de hexametildiisocianato y 2-hidroxiacrilato y se hace reaccionar en una segunda etapa con ácido tioglicólico para dar otro prepolímero terminado con isocianato. No se da a conocer ningún compuesto polimérico tal como poliester(met)acrilatos, polieter(met)acrilatos, polieterester(met)acrilatos, poliésteres insaturados con unidades estructurales de aliléter o poliepoxi(met)acrilatos.

35 En el documento WO-A 2005/118689 se describen placas o láminas de laminado de material compuesto endurecibles por radiación. El ejemplo 5 de esta solicitud describe la preparación de una dispersión acuosa en la que se hacen reaccionar un polioléster, monómeros de acrilato, isocianatos y catalizador de uretanización. Entonces se realiza la adición de ácido glicólico. Entre los compuestos con al menos un grupo insaturado que puede copolimerizarse se enumeran únicamente compuestos monoméricos, pero no compuestos poliméricos tales como poliester(met)acrilatos, polieter(met)acrilatos, polieterester(met)acrilatos, poliésteres insaturados con unidades estructurales de alil éter o poliepoxi(met)acrilatos.

40 En el documento EP-A 704 469 se hacen reaccionar poliisocianatos orgánicos con poliesterpolioles y compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo insaturado que puede copolimerizarse en una etapa de reacción. Entre los compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo insaturado que puede copolimerizarse se enumeran únicamente compuestos monoméricos, pero no compuestos poliméricos tales como poliester(met)acrilatos, polieter(met)acrilatos, polieterester(met)acrilatos, poliésteres insaturados con unidades estructurales de alil éter o poliepoxi(met)acrilatos. La reacción con compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo carboxilo o grupo carboxilato se realiza preferentemente al final. Preferentemente como compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo carboxilo o grupo carboxilato se describen ácidos aminocarboxílicos, de manera especialmente preferente sal de PUD (Aducto de Michael de ácido acrílico y etilendiamina), que se añaden tal como las diaminas en la reacción de alargamiento de cadena por regla general al final de la reacción. El uso de ácidos aminocarboxílicos conduce por regla general a UV-PUD de alta viscosidad (véase también el ejemplo de comparación 7 en esta solicitud y el ejemplo 1 en el documento EP-A 704 469).

55 Era objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la síntesis de UV-PUD en el que la dispersión de poliuretano acuosa endurecible por radiación se produjera como aglutinante directamente tras la síntesis con menor viscosidad que en los procedimientos conocidos hasta ahora.

Sorprendentemente se descubrió que las UV-PUD hidrofílicas mediante ácidos carboxílicos con funcionalidad hidroxilo presentan una baja viscosidad inicial cuando una gran parte de la uretanización, es decir, la reacción de los

compuestos con funcionalidad NCO con los compuestos con funcionalidad OH, se realiza en primer lugar en ausencia de los compuestos que portan ácido y la incorporación de los compuestos que portan ácido a través de su funcionalidad hidroxilo se realiza lo más tarde posible. Tales dispersiones presentan una viscosidad claramente menor tras la preparación que aquéllas en las que los componentes con funcionalidad ácido se añadieron ya al inicio de la uretanización. Otras ventajas son que la cantidad del ácido puede reducirse sin que se haga mayor el diámetro de partícula medio. Mediante la ausencia de ácido se acorta claramente el tiempo de reacción hasta el final de la uretanización. De manera correspondiente pueden reducirse los tiempos de uso para los reactores y los costes de producción.

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos (i) que contienen como componentes estructurales

A) uno o varios compuestos poliméricos seleccionados del grupo constituido por poliéster(met)acrilatos, polieter(met)acrilatos, polieteréster(met)acrilatos, poliésteres insaturados con unidades estructurales de aliléter y poliepoxi(met)acrilatos con un índice de OH en el intervalo de 15 a 300 mg de KOH/g de sustancia,

B) dado el caso uno o varios compuestos monoméricos diferentes de A) con una funcionalidad hidroxilo y al menos un grupo (met)acrilato,

C) uno o varios compuestos diferentes de A) o B) con al menos un grupo reactivo frente a isocianato,

D) uno o varios poliisocianatos orgánicos,

E) uno o varios compuestos con al menos una funcionalidad hidroxilo y adicionalmente al menos una funcionalidad ácido carboxílico o carboxilato, que actúan de manera dispersante para la dispersión de poliuretano,

F) compuestos distintos de A) a E) con al menos un grupo reactivo frente a isocianato,

caracterizado porque los componentes A) a D) se hacen reaccionar en una primera etapa de reacción para dar un poliuretanoacrilato que no contiene grupos iónicos ni grupos potencialmente iónicos y tras la determinación del contenido en NCO se alcanza un índice de NCO que puede desviarse hasta en el 1,5 % en peso de NCO (absoluto), preferentemente hasta en el 1,0 % en peso de NCO (absoluto), de manera especialmente preferente hasta en el 0,7 % en peso de NCO (absoluto) del contenido en NCO teórico, y en una segunda etapa de reacción se hace reaccionar el componente E) con grupos NCO aún libres del producto de reacción de los componentes A) a D) y tras una nueva determinación del contenido en NCO se alcanza un índice de NCO que puede desviarse hasta en el 1,5 % en peso de NCO (absoluto), de manera especialmente preferente hasta en el 1,0 % en peso de NCO (absoluto) del contenido en NCO teórico, y en una tercera etapa de reacción se hace reaccionar el componente F) con grupos NCO aún libres.

Para el uretanoacrilato obtenido a partir de los componentes A) a E) se añade dado el caso un agente de neutralización para generar los grupos iónicos necesarios para la dispersión antes, durante o tras la preparación del producto de reacción de los componentes A) a E), seguido de una etapa de dispersión mediante la adición de agua al uretanoacrilato o transferencia del uretanoacrilato a una premezcla acuosa, teniendo lugar en una tercera etapa de reacción antes, durante o tras la dispersión un alargamiento de cadena por medio del componente F).

Es también objeto de la invención un procedimiento según la descripción anterior en el que se añaden uno o varios diluyentes reactivos que contienen al menos un grupo que puede polimerizarse por radicales, componente (ii).

“(Met)acrilato” se refiere en el contexto de esta invención a funcionalidades acrilato o (met)acrilato correspondientes o a una mezcla de las dos.

El índice de NCO teórico se refiere al contenido en NCO que se alcanza tras la reacción completa de todos los compuestos OH-reactivos con todos los compuestos que contienen NCO, usándose un exceso de compuestos que contienen NCO. Para el control de la reacción se determina el contenido en NCO a espacios regulares experimentalmente mediante valoración, espectroscopía de infrarrojo o infrarrojo cercano. Por lo tanto, de manera controlada es posible, tras cada etapa de reacción, conseguir un contenido en NCO mediante la adición de compuestos reactivos con NCO, que se encuentre en un intervalo definido alrededor del índice de NCO teórico. El contenido en NCO determinado experimentalmente puede desviarse del contenido en NCO teórico hasta en el 1,5 % en peso de NCO (absoluto), es decir por ejemplo en el caso de un contenido en NCO teórico del 1,7 % en peso, el contenido en NCO determinado experimentalmente puede encontrarse en el intervalo de desde el 3,2 % en peso hasta el 0,2 % en peso. El contenido en NCO determinado experimentalmente puede encontrarse por debajo del teórico cuando grupos menos reactivos, tales como por ejemplo grupos uretano, reaccionan con el NCO libre. Esto no sucede por regla general hasta que han reaccionado los compuestos que portan grupos OH, NH y/o SH más reactivos.

Para la preparación de las dispersiones según el procedimiento según la invención pueden usarse todos los procedimientos conocidos del estado de la técnica tales como procedimiento de emulsionante-fuerza de

cizallamiento, procedimiento en acetona, procedimiento de mezcla de prepolímero, procedimiento de emulsión en estado fundido, procedimiento de cetimina y procedimiento de dispersión espontánea de sólido o derivados de los mismos. Estos métodos son conocidos para el experto, véase por ejemplo Methoden der Organischen Chemie, Houben–Weyl, 4ª edición, volumen E20 / parte 2 en la página 1659, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987. Se prefiere el procedimiento de emulsión en estado fundido y el procedimiento en acetona. Se prefiere especialmente el procedimiento en acetona.

Para la preparación del producto de reacción según el procedimiento según la invención se disponen en una primera etapa de reacción los componentes A) a C) en el reactor y dado el caso se diluyen con acetona. Dado el caso puede añadirse también componente (ii) a los componentes A) a C). Asimismo es posible añadir catalizadores de uretanización, antes de que tenga lugar la reacción con el o los poliisocianatos D). A continuación se añade el o los poliisocianatos D) y se calienta la mezcla para permitir un arranque de la reacción. Por regla general para ello son necesarias temperaturas de 30 a 60 °C. También es posible la variante contraria, depositándose entonces los poliisocianatos D) y añadiéndose los componentes reactivos con isocianato A) a C). La adición de los componentes A) a C) puede realizarse también de forma sucesiva y en cualquier orden. Tomados en conjunto, se hacen reaccionar los componentes A) a D) hasta alcanzar el índice de NCO teórico, que puede desviarse hasta en el 1,5 % en peso de NCO (absoluto), preferentemente hasta en el 1,0 % en peso de NCO (absoluto), de manera especialmente preferente hasta en el 0,7 % en peso de NCO (absoluto), en una primera etapa de reacción. El producto de adición así obtenido no contiene ni grupos iónicos ni grupos potencialmente iónicos. En una segunda etapa de reacción sigue la adición del componente E), y la reacción se continúa hasta alcanzar de nuevo el valor de NCO teórico que hasta en el 1,5 % en peso de NCO (absoluto), preferentemente hasta en el 1,0 % en peso de NCO (absoluto). A continuación dado el caso se hace reaccionar el componente F) con grupos NCO aún libres en una tercera etapa de reacción.

Para acelerar la adición de isocianato se añaden catalizadores de reacción de adición de isocianato, tales como por ejemplo trietilamina, 1,4–diazabicyclo–[2,2,2]–octano, dioctoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño u octoato de bismuto, y se calienta la mezcla para permitir un arranque de la reacción. Por regla general para ello son necesarias temperaturas de 30 a 60 °C.

Las relaciones molares de grupos isocianato en D) con respecto a grupos reactivos frente a isocianatos en A) a C) ascienden a de 1,2 : 1,0 a 4,0 : 1,0, preferentemente de 1,5 : 1,0 a 3,0 : 1,0.

Las relaciones molares de grupos isocianato en D) con respecto a grupos reactivos frente a isocianatos en A), B), C) y E) ascienden a de 1,05 : 1,0 a 2,5 : 1,0, preferentemente de 1,2 : 1,0 a 1,5 : 1,0.

Tras la preparación del poliuretanoacrilato acuoso, endurecible por radiación (i) según el procedimiento según la invención a partir de los componentes A) a E) se realiza, en caso de que esto no se haya realizado aún en las moléculas de partida, la formación de sal de los centros que actúan de manera iónica y dispersante de los compuestos E). Dado que el componente E) según el procedimiento según la invención contiene grupos ácido, se usan preferentemente bases, tales como por ejemplo trietilamina, etildiisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoniaco, N–etil morfolina, LiOH, NaOH y/o KOH.

A continuación puede añadirse opcionalmente un diluyente reactivo (ii) o una mezcla de diluyentes reactivos (ii). La adición del componente (ii) se realiza preferentemente a de 30 a 45 °C. Tan pronto éste se haya disuelto, sigue la última etapa de reacción, en la que en el medio acuoso tienen lugar un aumento de la masa molecular por el componente F) y la formación de las dispersiones necesarias para el sistema de recubrimiento según la invención. El poliuretanoacrilato (i), sintetizado a partir de los componentes A) a E), y dado el caso el o los diluyentes reactivos (ii) dado el caso disueltos en acetona se introducen con agitación intensa o bien en el agua de dispersión, que contiene la o las aminas F), o bien se añade agitando a la inversa la mezcla de agua de dispersión–amina a la disolución de poliuretano (i). Además se forman las dispersiones que están contenidas en el sistema de recubrimiento según la invención. La cantidad usada de amina F) depende de los grupos isocianato aún presentes, sin reaccionar. La reacción de los grupos isocianato aún libres con la amina F) puede tener lugar hasta del 35 % al 150 %. En el caso de que se use un exceso de amina F), los grupos isocianato aún libres reaccionan lentamente con agua. Si se usa un exceso de amina F), entonces ya no está presente ningún grupo isocianato libre y se obtiene un poliuretanoacrilato aminofuncional (i). Preferentemente se hace reaccionar del 80 % al 110 %, de manera especialmente preferente del 90 % al 100 % de los grupos isocianato aún libres con la amina F).

En otra variante es posible realizar el aumento de la masa molecular mediante la amina F) ya en disolución acetónica, es decir antes de la dispersión, y dado el caso antes o tras la adición del o de los diluyentes reactivos (ii).

Si se desea, el disolvente, si está presente, puede separarse por destilación. Las dispersiones tienen entonces un contenido en sólidos de del 20 al 60 % en peso, en particular del 30 al 58 % en peso.

Asimismo es posible realizar la etapa de dispersión y de destilación en paralelo, es decir, al mismo tiempo o al menos parcialmente al mismo tiempo.

Otra ventaja del procedimiento según la invención es que en caso de usarse catalizadores de adición de isocianato, el tiempo de reacción para la síntesis del poliuretano a partir de los componentes A) a D) de la UV–PUD se acorta

considerablemente cuando la incorporación del componente E) tiene forma retrasada, es decir, en una segunda etapa de reacción.

5 Los componentes estructurales A), B) y dado el caso el componente (ii) se usan en cantidades tales que el contenido en dobles enlaces que pueden copolimerizarse asciende a entre 0,5 y 6,0 mol/kg, preferentemente entre 1,0 y 5,5 mol/kg, de manera especialmente preferente entre 1,5 y 5,0 mol/kg de componentes no acuosos de la dispersión.

El componente (ii) se usa en del 0 al 65 % en peso, preferentemente del 0 al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 35 % en peso, sumando los componentes (i) y (ii) el 100 % en peso.

10 El componente A) contiene uno o varios compuestos seleccionados del grupo constituido por poliéster(met)acrilatos, polieter(met)acrilatos, polieteréster(met)acrilatos, poliésteres insaturados con unidades estructurales de aliléter y poliepoxi(met)acrilatos con un índice de OH en el intervalo de 15 a 300 mg de KOH/g de sustancia.

15 De los poliéster(met)acrilatos se usan como componente A) los poliéster(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo con un índice de OH en el intervalo de 15 a 300 mg de KOH/g de sustancia, preferentemente de 60 a 200 mg de KOH/g de sustancia. En la preparación de los poliéster(met)acrilatos hidroxifuncionales como componente A) pueden aplicarse en total 7 grupos de componentes monoméricos:

20 El primer grupo (a) contiene alcanodiolos o dioles o mezclas de los mismos. Los alcanodiolos presentan un peso molecular en el intervalo de 62 a 286 g/mol. Se prefieren los alcanodiolos seleccionados del grupo de etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-2-butilpropanodiol. Los dioles preferidos son dioles que contienen oxígeno de éter, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilen-, polipropilen- o polibutilenglicoles con un promedio en número de la masa molecular Mn en el intervalo de 200 a 4000, preferentemente de 300 a 2000, de manera especialmente preferente de 450 a 1200 g/mol. Los productos de reacción de los dioles mencionados anteriormente con ϵ -caprolactona u otras lactonas pueden usarse asimismo como dioles.

25 El segundo grupo (b) contiene alcoholes trihidroxilados y superiores con un peso molecular en el intervalo de 92 a 254 g/mol y/o poliéteres iniciados en estos alcoholes. Alcoholes trihidroxilados y superiores especialmente preferidos son glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol. Un poliéter especialmente preferido es el producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano con 4 moles de óxido de etileno.

30 El tercer grupo (c) contiene monoalcoholes. Se prefieren especialmente monoalcoholes seleccionados del grupo de etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, ciclohexanol y alcohol bencílico.

35 El cuarto grupo (d) contiene ácidos dicarboxílicos con un peso molecular en el intervalo de 104 a 600 g/mol y/o sus anhídridos. Los ácidos dicarboxílicos preferidos y sus anhídridos se seleccionan del grupo de ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, anhídrido del ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, dímeros hidrogenados de los ácidos grasos como los enumerados en el sexto grupo (f).

El quinto grupo (e) contiene ácido trimelítico o anhídrido de ácido trimelítico.

40 El sexto grupo (f) contiene ácidos monocarboxílicos, tales como por ejemplo ácido benzoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, y ácidos grasos naturales y sintéticos, tales como por ejemplo ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido cerótico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido icosenoico, ácido linoleico, ácido linolénico y ácido araquidónico.

El séptimo grupo (g) contiene ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido acrílico dimérico.

45 Los poliéster(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo adecuados A) contienen el producto de reacción de al menos un componente del grupo (a) o (b) con al menos un componente del grupo (d) o (e) y al menos un componente del grupo (g).

50 Los componentes especialmente preferidos del grupo (a) se seleccionan del grupo constituido por etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-2-butilpropanodiol, dioles que contienen oxígeno de éter, seleccionados del grupo de dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, y tripropilenglicol. Los componentes preferidos del grupo (b) se seleccionan del grupo de glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o el producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano con 4 moles de óxido de etileno. Los componentes especialmente preferidos de los grupos (d) o (e) se seleccionan del grupo de anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido

succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido dodecanodioico, dímeros hidrogenados de los ácidos grasos, tal como se enumeran en el sexto grupo (f) y anhídrido de ácido trimelítico. El componente preferido del grupo (g) es el ácido acrílico.

- 5 Dado el caso pueden incorporarse en estos poliéster(met)acrilatos también grupos que actúan de manera dispersante conocidos en general del estado de la técnica. De este modo pueden usarse como componentes de alcohol de manera parcial polietilenglicoles y/o metoxipolietilenglicoles. Como compuestos pueden usarse polietilenglicoles, polipropilenglicoles y sus copolímeros de bloque iniciados en alcoholes así como los monometil éteres de estos poliglicoles. Especialmente adecuado es polietilenglicol-mono-metil éter con un promedio en número de la masa molecular M_n en el intervalo de 500 a 1500 g/mol.
- 10 Además es posible, tras la esterificación, hacer reaccionar una parte de los grupos carboxilo libres, no esterificados, en particular los del ácido (met)acrílico, con mono-, di- o poliepóxidos. Se prefieren como epóxidos los glicidil éteres de bisfenol A, bisfenol F monomérico, oligomérico o polimérico, hexanodiol y/o butanodiol o sus derivados etoxilados y/o propoxilados. Esta reacción puede usarse en particular para aumentar el índice de OH del poliéster(met)acrilato, dado que en la reacción de epóxido-ácido en cada caso se genera un grupo OH. El índice de acidez del producto
- 15 resultante se encuentra entre 0 y 20 mg de KOH/g, preferentemente entre 0 y 10 mg de KOH/g y de manera especialmente preferente entre 0 y 5 mg de KOH/g de sustancia. La reacción se cataliza preferentemente mediante catalizadores tales como trifenilfosfina, tioglicol, halogenuros de amonio y/o de fosfonio y/o compuestos de zirconio o de estaño tales como etilhexanoato de estaño (II).

- 20 La preparación de poliéster(met)acrilatos se describe en la página 3, línea 25 hasta página 6, línea 24 del documento DE-A 4 040 290, en la página 5, línea 14 hasta página 11, línea 30 del documento DE-A 3 316 592 y página 123 a 135 de P. K. T. Oldring (Ed.) en Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres.

- 25 Asimismo son adecuados como componente A) poliéster(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo que proceden de la reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con poliéteres, así por ejemplo homopolímeros, copolímeros o polímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o tetrahidrofurano sobre cualquier molécula de iniciador hidroxifuncional y/o aminofuncional, tal como por ejemplo trimetilolpropano, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, pentaeritritol, neopentilglicol, butanodiol y hexanodiol.

- 30 Asimismo son adecuados como componente A) los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo en sí conocidos con un índice de OH en el intervalo de 20 a 300 mg de KOH/g, preferentemente de 100 a 280 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente de 150 a 250 mg de KOH/g o poliuretano(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo con un índice de OH en el intervalo de 20 a 300 mg de KOH/g, preferentemente de 40 a 150 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente de 50 a 140 mg de KOH/g. Tales compuestos se describen asimismo en la página 37 a 56 en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres. Los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo se basan
- 35 en particular en productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con epóxidos (compuestos de glicidilo) de bisfenol A, bisfenol F monomérico, oligomérico o polimérico, hexanodiol y/o butanodiol o sus derivados etoxilados y/o propoxilados. Los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo comprenden asimismo los productos de adición de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con epóxidos de grasas insaturadas (triglicéridos de ácido graso), tales como por ejemplo Photomer® 3005 F (empresa Cognis, Düsseldorf, DE).

- 40 Los compuestos que contienen grupos insaturados preferidos se seleccionan del grupo de los poliéster(met)acrilatos, poliéster(met)acrilatos, poliéster(met)acrilatos y poliepoxi(met)acrilatos, que además de los grupos insaturados presentan también grupos hidroxilo.

Los compuestos enumerados en el componente A) puede usarse por sí solos o también como mezclas.

- 45 El componente B) contiene alcoholes que contienen grupos (met)acrilato monohidroxifuncional. En el caso de tales grupos que contienen grupos (met)acrilato monohidroxifuncional se trata por ejemplo de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, modificaciones alargadas con caprolactona de (met)acrilato de 2-hidroxietilo tales como Pemcure® 12A (Cognis, DE), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxio-2,2-dimetilpropilo, los di-, tri- penta(met)acrilatos en promedio monohidroxifuncional de alcoholes polihidroxilados tales como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, trimetilolpropano etoxilado,
- 50 propoxilado o alcoxilado, glicerina, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol o sus mezclas técnicas.

- Además pueden usarse también alcoholes que pueden obtenerse a partir de la reacción de ácidos que contienen dobles enlaces con dado el caso compuestos epoxidicos monoméricos que contienen dobles enlaces, como alcoholes que contienen grupos (met)acrilato monohidroxifuncional. Los productos de reacción preferidos se seleccionan del grupo de ácido (met)acrílico con (met)acrilato de glicidilo o el éster glicídico de ácido
- 55 monocarboxílico saturado, terciario. Los ácidos monocarboxílicos saturados terciarios son por ejemplo ácido 2,2-dimetilbutírico, ácido etilmetilbutírico, ácido etilmetilpentanoico, ácido etilmetilhexanoico, ácido etilmetilheptanoico y/o ácido etilmetiloctanoico.

Se prefieren especialmente como alcoholes que contienen grupos (met)acrilato monohidroxifuncional (met)acrilato

de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, triacrilato de pentaeritrol, pentaacrilato de dipentaeritrol y el producto de adición del éster glicídico de ácido etilmetilheptanoico con ácido (met)acrílico y sus mezclas técnicas.

Se prefiere muy especialmente (met)acrilato de 2-hidroxietilo.

5 Los alcoholes que contienen grupos (met)acrilato monohidroxifuncionales B) pueden usarse por sí solos o también como mezclas.

10 El componente C) contiene mono-, di- y/o trioles monoméricos en cada caso con un peso molecular de 32 a 240 g/mol, tales como por ejemplo metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, 2-butanol, 2-etilhexanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), dioles derivados de ácidos grasos diméricos, éster (2,2-dimetil-3-hidroxipropílico) del ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropiónico, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano y/o aceite de ricino. Se prefieren neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol y/o trimetilolpropano.

15 Además el componente C) contiene compuestos hidroxifuncionales oligoméricos y/o poliméricos. Estos compuestos hidroxifuncionales oligoméricos y/o poliméricos, son por ejemplo poliésteres, policarbonatos, polietercarbonatopoliolios, poliéteres C2, C3 y/o C4, polieterésteres, policarbonatopoliésteres con una funcionalidad de 1,0 a 3,0, en cada caso con un promedio en peso de la masa molecular M_w en el intervalo de 300 a 4000, preferentemente de 500 a 2500 g/mol.

20 Poliesteralcoholes hidroxifuncionales son aquéllos a base de ácidos mono-, di- y tricarbónicos con di- y trioles monoméricos, tal como ya se enumeraron como componente B), así como poliesteralcoholes a base de lactona. En el caso de los ácidos carboxílicos se trata por ejemplo de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido adípico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, dímeros hidrogenados de ácidos grasos así como ácidos grasos saturados e insaturados, tales como por ejemplo
25 ácido palmítico, ácido esteárico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido ricinoleico y sus mezclas técnicas. De los ácidos di- y tricarbónicos pueden usarse también los anhídridos análogos.

Los polietéres hidroxifuncionales pueden obtenerse por ejemplo mediante polimerización de éteres cíclicos o mediante reacción de óxidos de alquileo con una molécula de iniciador.

30 Los policarbonatos hidroxifuncionales son policarbonatos terminados con hidroxilo, los policarbonatos accesibles mediante la reacción de dioles, dioles modificados con lactona o bisfenoles, por ejemplo bisfenol A, con fosgeno o diésteres de ácido carbónico, tales como carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo. Los polietercarbonatopoliolios hidroxifuncionales son aquéllos tal como se describen para la formación de dispersiones de poliuretano en el documento DE-A 10 2008 000 478.

35 El componente D) son poliisocianatos seleccionados del grupo de poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos o mezclas de tales poliisocianatos. Los poliisocianatos adecuados son por ejemplo 1,3-ciclohexanodiiisocianato, 1-metil-2,4-diiisocianato-ciclohexano, 1-metil-2,6-diiisocianato-ciclohexano, tetrametilendiiisocianato, 4,4'-diiisocianatodifenilmetano, 2,4'-diiisocianatodifenilmetano, 2,4-diiisocianatotolueno, 2,6-diiisocianatotolueno, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra-metil-m- o p-xililendiiisocianato, 1,6-hexametilendiiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiiisocianato o IPDI), 4,4'-diiisocianato-diciclohexilmetano, 4-isocianatometil-1,8-octano-diiisocianato (triiisocianatononano, TIN) (documento EP-A 928 799), homólogos u oligómeros de estos poliisocianatos enumerados con grupos biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminooxadiazindiona y/o uretdiona y sus mezclas.

45 Asimismo son adecuados como componente D) compuestos con al menos dos grupos isocianato libres, al menos un grupo alofanato y al menos un doble enlace C=C polimerizable por radicales unido a través del grupo alofanato, tal como se describen como componente a) en el documento WO 2006089935 A1.

50 Se prefieren como componente D) 1,6-hexametilendiiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diiisocianato de isoforona o IPDI) y 4,4'-diiisocianatodiclohexilmetano, homólogos u oligómeros de 1,6-hexametilendiiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiiisocianato o IPDI) y 4,4'-diiisocianato-diclohexilmetano con grupos biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminooxadiazindiona y/o uretdiona y sus mezclas. Se prefiere muy especialmente 4,4'-diiisocianato-diclohexilmetano.

55 El componente E) comprende compuestos que contienen ácido carboxílico o carboxilato con al menos una funcionalidad hidroxilo, que actúan de manera dispersante para las UV-PUD. Si se trata de compuestos que contienen ácido carboxílico (grupos potencialmente aniónicos), entonces éstos se convierten en el procedimiento mediante formación de sal en compuestos que contienen carboxilato (grupos iónicos). El componente D) se incorpora a través de la(s) funcionalidades hidroxilo en el poliuretano.

Se prefieren como componente E) ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos seleccionados del grupo de ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico y ácido láctico. Se prefieren especialmente como componente E) ácido hidroxipiválico y ácido dimetilolpropiónico.

5 Los ácidos mencionados en el componente E) se convierten mediante reacción con agentes de neutralización, tales como trietilamina, etildiisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoníaco, N-etilmorfolina, LiOH, NaOH y/o KOH en las sales correspondientes. El grado de neutralización se encuentra a este respecto preferentemente entre el 50 y el 125%. El grado de neutralización se define tal como sigue: En el caso de polímeros con funcionalidad ácido como el cociente de base y ácido; en el caso de polímeros con funcionalidad base como el cociente de ácido y base. Si la neutralización se encuentra por encima del 100%, entonces se añaden en los
10 polímeros con funcionalidad ácido más base que grupos ácidos estén presentes en el polímero; en el caso de los polímeros con funcionalidad base se añade más ácido que grupos básicos estén presentes en el polímero.

Los compuestos expuestos en el componente E) pueden usarse también en mezclas.

15 Para aumentar la masa molecular de los poliuretanoacrilatos (i) según la invención se usan mono- y diaminas y/o aminoalcoholes mono- o difuncionales como componente F). Las diaminas preferidas son aquéllas que son más reactivas frente a los grupos isocianato que el agua, dado que el alargamiento del poliesteruretano(met)acrilato se realiza dado el caso en medio acuoso. Se prefieren especialmente las diaminas seleccionadas del grupo de etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isoforondiamina, 1,3-, 1,4-fenilendiamina, piperazina, 4,4'-difenilmetanodiamina, poli(óxidos de etileno) aminofuncionales, poli(óxidos de propileno) aminofuncionales (conocidos con el nombre Serie D de Jeffamin® [Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Bélgica]) e hidrazina. Se
20 prefiere muy especialmente etilendiamina.

Las monoaminas preferidas se seleccionan del grupo de butilamina, etilamina y aminas de la Serie M de Jeffamin® (Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Bélgica), poli(óxidos de etileno) aminofuncionales, poli(óxidos de propileno) aminofuncionales y/o aminoalcoholes.

25 El componente (ii) son diluyentes reactivos, por los que ha de entenderse compuestos que contienen al menos un grupo que puede polimerizarse por radicales, preferentemente grupos acrilato y metacrilato, y preferentemente ningún grupo reactivo frente a grupos isocianato o grupos hidroxilo.

Los compuestos (ii) preferidos presentan de 2 a 6 grupos (met)acrilato, de manera especialmente preferente de 4 a 6.

Los compuestos (ii) especialmente preferidos presentan un punto de ebullición de más de 200 °C a presión normal.

30 Los diluyentes reactivos se describen en general en P. K. T. Oldring (editor), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, Vol. II, capítulo III: Reactive Diluents for UV & EB Curable Formulations, Wiley and SITA Technology, Londres 1997.

35 Los diluyentes reactivos son por ejemplo los alcoholes esterificados completamente con ácido (met)acrílico metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, 2-butanol, 2-etilhexanol, dihidrodiciclopentadienol, tetrahidrofurfuralcohol, 3,3,5-trimetilhexanol, octanol, decanol, dodecanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4'-hidroxiciclohexil)propano), glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano trimetilolbutano, pentaeritritol,
40 ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol así como derivados etoxilados y/o propoxilados de los alcoholes expuestos y las mezclas técnicas que se producen en la (met)acrilación de los compuestos mencionados anteriormente.

45 El componente (ii) se selecciona preferentemente del grupo de (met)acrilatos de tetroles y hexoles, tales como (met)acrilatos de pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, pentaeritritol etoxilado, propoxilado o alcoxilado, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol así como derivados etoxilados y/o propoxilados de los alcoholes expuestos y las mezclas técnicas que se producen en la (met)acrilación de los compuestos mencionados anteriormente.

También son objeto de la invención las dispersiones a base de poliuretanoacrilatos (i) acuosas, endurecibles por radiación preparadas según el procedimiento según la invención.

50 También es objeto de la invención el uso de las dispersiones acuosas, endurecibles por radiación preparadas según el procedimiento según la invención para la preparación de recubrimientos, en particular de barnices y adhesivos.

55 Las dispersiones según la invención dan como resultado películas transparentes tras la eliminación del agua con métodos habituales, tales como calor, radiación calorífica, aire en movimiento dado el caso seco y/o microondas. Mediante la reticulación posterior inducida químicamente por radiación y/o por radicales endurecen las películas dando revestimientos de barniz especialmente de alta calidad y resistentes a productos químicos.

Para la polimerización inducida químicamente por radiación es adecuada la radiación electromagnética cuya energía, dado el caso con la adición de fotoiniciadores adecuados, sea suficiente para provocar una polimerización por radicales de dobles enlaces de (met)acrilato.

5 Preferentemente la polimerización inducida químicamente por radiación se realiza por medio de radiación con una longitud de onda inferior a 400 nm, tal como radiación UV, electrónica, de rayos X o gamma. Se prefiere especialmente la radiación UV, desencadenándose el endurecimiento con radiación UV en presencia de fotoiniciadores. En el caso de los fotoiniciadores se diferencia en principio entre dos tipos, el unimolecular (tipo I) y el bimolecular (tipo II). Los sistemas adecuados de (tipo I) son compuestos de cetona aromáticos, tales como por ejemplo benzofenonas en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. Adicionalmente son adecuados iniciadores de (tipo II) tales como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, éster de ácido fenilgloxílico, canfoquinona, α -aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas y α -hidroxialquilfenonas. Se prefieren fotoiniciadores que pueden incorporarse fácilmente en agentes de recubrimiento acuosos. Tales productos son por ejemplo Irgacure® 500 (una mezcla de benzofenona y (1-hidroxiciclohexil)fenilcetona, empresa Ciba, Lampertheim, DE), Irgacure® 819 DW (óxido de fenilbis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina, empresa Ciba, Lampertheim, DE), Esacure® KIP EM (oligo-[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)-fenil]-propanona], empresa Lamberti, Aldizzate, Italia). También pueden usarse mezclas de estos compuestos.

20 Para la incorporación de los fotoiniciadores pueden usarse también disolventes polares tales como por ejemplo acetona e isopropanol.

De manera ventajosa, el endurecimiento por UV se realiza a de 30 a 70 °C, debido a que a mayor temperatura se aumenta según la tendencia el grado de reacción de grupos (met)acrilato. Esto puede tener como consecuencia mejores propiedades de estabilidad. No obstante, en el caso del endurecimiento por UV ha de tenerse en cuenta una posible sensibilidad a la temperatura del sustrato, de modo que han de determinarse las condiciones de endurecimiento óptimas para una combinación determinada de agente de recubrimiento-sustrato por el experto en ensayos previos sencillos.

30 A este respecto, la o las fuentes de radiación que desencadenan la polimerización por radicales pueden ser fijas y el sustrato recubierto se hace pasar por delante de la fuente de radiación mediante dispositivos habituales o las fuentes de radiación se mueven mediante dispositivos habituales, de modo que los sustratos recubiertos están fijos durante el endurecimiento. Es también posible realizar la irradiación por ejemplo en cámaras en las que el sustrato recubierto se introduce en la cámara, a continuación se conecta la irradiación durante un periodo de tiempo determinado, y tras la irradiación se retira de nuevo el sustrato de la cámara.

Dado el caso se endurece bajo atmósfera de gas inerte, es decir con exclusión de oxígeno, para evitar una inhibición de la reticulación por radicales por oxígeno.

35 Si el endurecimiento se realiza térmicamente por radicales, son adecuados peróxidos solubles en agua o emulsiones acuosas de iniciadores no solubles en agua. Estos formadores de radicales pueden combinarse de manera conocida con aceleradores.

40 Las UV-PUD según la invención pueden aplicarse mediante las técnicas habituales sobre diferentes sustratos, preferentemente pulverización, aplicación con rodillos, chorreo, impresión, aplicación con rasqueta, colada, extensión e inmersión.

45 Con las UV-PUD según la invención pueden barnizarse o recubrirse básicamente todos los sustratos. Los sustratos preferidos se seleccionan del grupo constituido por sustratos minerales, madera, materiales de madera, muebles, parqueté, puertas, marcos de ventana, objetos metálicos, plásticos, papel, cartón, corcho, sustratos minerales, materiales textiles o cuero. A este respecto son adecuados como imprimación y/o como barniz cubridor. Adicionalmente los sistemas de recubrimiento según la invención pueden usarse también en o como adhesivos, por ejemplo en adhesivos de contacto, adhesivos termoactivables o en adhesivos de laminación.

50 Las UV-PUD según la invención pueden usarse solas pero también en mezclas de aglutinantes con otras dispersiones. Pueden ser dispersiones que contienen asimismo grupos insaturados, tales como por ejemplo dispersiones que contienen grupos insaturados polimerizables a base de poliéster, poliuretano, poliepoxi(met)acrilato, poliéter, poliamida, polisiloxano, policarbonato, epoxiacrilato, polímero, poliésteracrilato, poliuretano-poliacrilato y/o poliácrlato.

55 También pueden estar contenidas en los sistemas de recubrimiento según la invención, aquellas dispersiones a base de poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliamidas, polivinilésteres, poliviniléteres, polisiloxanos, policarbonatos, polímeros y/o poliácrlatos que presentan grupos funcionales, tales como grupos alcoxisilano, grupos hidroxilo y/o dado el caso grupos isocianato presentes en forma bloqueada. De este modo pueden prepararse sistemas Dual-Cure (de curado dual), que pueden endurecerse mediante dos mecanismos distintos.

Asimismo para los sistemas Dual-Cure pueden añadirse a las UV-PUD según la invención, además, los

denominados reticulantes. Se tienen en cuenta preferentemente poliisocianatos no bloqueados y/o bloqueados, poliaziridinas, policarbodiimidias así como resinas de melamina. Se prefieren especialmente poliisocianatos no bloqueados y/o bloqueados hidrofílicos para agentes de recubrimiento acuosos. Preferentemente se añade ≤ 20 % en peso, de manera especialmente preferente ≤ 10 % en peso de reticulante sólido al contenido en sólido del agente de recubrimiento.

También pueden estar contenidas dispersiones a base de poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliamidas, polisiloxanos, poliviniléteres, polibutadienos, poliisoprenos, cauchos de cloro, policarbonatos, polivinilésteres, poli(cloruros de vinilo), polímeros, poliacrilatos, de base poliuretano–poliacrilato-(met)acrilato, poliésteracrilato-, polieteracrilato-(met)acrilato, alquídica-(met)acrilato, policarbonato-(met)acrilato, poliepóxido-(met)acrilato, epoxi-(met)acrilato en los sistemas de recubrimiento según la invención, que no presentan ningún grupo funcional. Con ello puede reducirse el grado de la densidad de reticulación que influye en el secado físico, por ejemplo acelerarse, o efectuarse una flexibilización o también adaptación de la adherencia.

A los agentes de recubrimiento que contienen las UV–PUD según la invención pueden añadirse también resinas aminoreticulantes, a base de melamina o urea y/o poliisocianatos con grupos poliisocianato libres o con grupos poliisocianatos bloqueados, a base de poliisocianatos que contienen dado el caso grupos de hidrofílicación a partir de hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato y/o toluilendiisocianato con estructuras de uretano, uretdiona, iminoxadiazindiona, isocianurato, biuret y/o alofanato. Como reticulantes adicionales son posibles también carbodiimidias o poliaziridinas.

Los agentes de recubrimiento según la invención pueden mezclarse o combinarse con los aglutinantes, adyuvantes y aditivos conocidos en la tecnología de barnizado, tales como por ejemplo pigmentos, colorantes o agentes de mateado. Éstos son aditivos de nivelación y de humectación, aditivos de deslizamiento, pigmentos inclusive pigmentos de efecto metálico, cargas, nanopartículas, partículas fotoprotectoras, aditivos anti–amarilleo, espesantes y aditivos para la reducción de la tensión superficial.

Los agentes de recubrimiento según la invención son adecuados para los recubrimientos de láminas, realizándose entre el secado físico y el endurecimiento por UV un conformado de la lámina recubierta.

Son especialmente adecuados los agentes de recubrimiento según la invención para aplicaciones de barniz transparente sobre sustratos de madera y de plástico, en los que tras el secado físico se consigue antiadherencia y tras el endurecimiento por radiación buenas resistencias contra productos químicos.

Asimismo son especialmente adecuados los agentes de recubrimiento según la invención para aplicaciones de madera y de plástico con un contenido en pigmento ≥ 10 % en peso, con respecto a la formulación total. Si debido a altos contenidos en pigmento se produce una reacción incompleta de los grupos que pueden endurecerse por radiación en el sistema de recubrimiento durante el endurecimiento por radiación, entonces se obtienen recubrimientos antiadherentes.

Los agentes de recubrimiento que contienen las dispersiones acuosas que pueden endurecerse por radiación según la invención a base de poliuretano, así como reticulantes a base de resinas de amina, poliisocianatos bloqueados, poliisocianatos no bloqueados, poliaziridinas y/o policarbodiimidias, y/o una o varias dispersiones adicionales, son asimismo objeto de la presente invención.

Además son objeto de esta invención sustratos recubiertos con los agentes de recubrimiento según la invención.

Ejemplos

Métodos

El contenido en NCO se siguió en cada caso según la norma DIN 53185 mediante volumetría.

El contenido en sólido se determinó mediante gravimetría tras la evaporación de todos los componentes no volátiles según la norma DIN 53216.

El diámetro de partícula medio se determinó mediante espectroscopía de correlación fotónica.

El tiempo de vertido se determinó según la norma DIN 53211 con ayuda de la copa DIN de 4 mm.

1) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa, endurecible por UV (comparación)

339,9 partes del poliésteracrilato Laromer® PE 44 F (BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente A), 10,8 partes de 1,4–butanodiol, componente C), 30,3 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente E), 199,7 partes de 4,4'–diisocianatodiclohexilmetano, componente D), y 0,6 partes de dilaurato de dibutilestano se disolvieron en 185 partes de acetona y se hicieron reaccionar hasta un contenido en NCO del 2,1 % en peso (teórico 1,72 % en peso) a 60 °C con agitación. A continuación se realizó la neutralización mediante la adición y agitación de 19,4 partes de trietilamina. La disolución transparente se introdujo con agitación en 900 partes de agua. A continuación se añadió una mezcla de 10,8 partes de etilendiamina, componente F) y 24,0 partes de agua a la dispersión con agitación. A

continuación se separó por destilación la acetona bajo un ligero vacío de la dispersión. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa, endurecible por UV 1) con un contenido en sólido del 40 % en peso, un diámetro de partícula medio de 90 nm, un valor de pH de 8,7 y un tiempo de vertido de 39 s. El índice de acidez del poliuretanoacrilato ascendía a 17,5. Tiempo de reacción hasta la neutralización: 15 h.

5) 2) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa, endurecible por UV, según la invención

339,9 partes del poliesteracrilato Laromer® PE 44 F (BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente A), 10,8 partes de 1,4–butanodiol, componente C), 199,7 partes de 4,4'–diisocianatodidiciclohexilmetano, componente D), y 0,6 partes de dilaurato de dibutylestano se disolvieron en 185 partes de acetona y se hicieron reaccionar hasta un contenido en NCO del 4,7 % en peso (teórico 4,37 % en peso) a 60 °C con agitación. Le siguió la adición de 30,3 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente E), que se hizo reaccionar adicionalmente a 60 °C hasta un índice de NCO del 2,1 % en peso (teórico: 1,72 % en peso). A continuación se realizó la neutralización mediante la adición y agitación de 19,4 partes de trietilamina. La disolución transparente se introdujo con agitación en 900 partes de agua. A continuación se añadió una mezcla de 10,8 partes de etilendiamina, componente F) y 24,0 partes de agua a la dispersión con agitación. A continuación se separó por destilación la acetona bajo un ligero vacío de la dispersión. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa, endurecible por UV, según la invención 2) con un contenido en sólido del 40 % en peso, un diámetro de partícula medio de 53 nm, un valor de pH de 8,5 y un tiempo de vertido de 79 s. El índice de acidez del poliuretanoacrilato ascendía a 17,5. Tiempo de reacción hasta la neutralización: 5 h.

3) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa, endurecible por UV, según la invención

339,9 partes del poliesteracrilato Laromer® PE 44 F (BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente A), 13,2 partes de 1,4–butanodiol, componente C), 199,7 partes de 4,4'–diisocianatodidiciclohexilmetano, componente D), y 0,6 partes de dilaurato de dibutylestano se disolvieron en 185 partes de acetona y se hicieron reaccionar hasta un contenido en NCO del 4,3 % en peso (teórico 4,04 % en peso) a 60 °C con agitación. Le siguió la adición de 26,7 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente E), que se hizo reaccionar adicionalmente a 60 °C hasta un índice de NCO del 2,1 % en peso (teórico: 1,72 % en peso). A continuación se realizó la neutralización mediante la adición y agitación de 19,4 partes de trietilamina. La disolución transparente se introdujo con agitación en 900 partes de agua. A continuación se añadió una mezcla de 10,8 partes de etilendiamina, componente F) y 24,0 partes de agua a la dispersión con agitación. A continuación se separó por destilación la acetona bajo un ligero vacío de la dispersión. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa, endurecible por UV, según la invención 3) con un contenido en sólido del 40 % en peso, un diámetro de partícula medio de 76 nm, un valor de pH de 8,8 y un tiempo de vertido de 18 s. El índice de acidez del poliuretanoacrilato ascendía a 15,5. Tiempo de reacción hasta la neutralización: 5,5 h.

4) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa, endurecible por UV, según la invención

339,9 partes del poliesteracrilato Laromer® PE 44 F (BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente A), 15,0 partes de 1,4–butanodiol, componente C), 199,7 partes de 4,4'–diisocianatodidiciclohexilmetano, componente D), y 0,6 partes de dilaurato de dibutylestano se disolvieron en 185 partes de acetona y se hicieron reaccionar hasta un contenido en NCO del 4,1 % en peso (teórico 3,81 % en peso) a 60 °C con agitación. Le siguió la adición de 24,0 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente E), que se hizo reaccionar adicionalmente a 60 °C hasta un índice de NCO del 2,1 % en peso (teórico: 1,72 % en peso). A continuación se realizó la neutralización mediante la adición y agitación de 19,4 partes de trietilamina. La disolución transparente se introdujo con agitación en 900 partes de agua. A continuación se añadió una mezcla de 10,8 partes de etilendiamina, componente F) y 24,0 partes de agua a la dispersión con agitación. A continuación se separó por destilación la acetona bajo un ligero vacío de la dispersión. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa, endurecible por UV, según la invención 4) con un contenido en sólido del 38 % en peso, un diámetro de partícula medio de 84 nm, un valor de pH de 8,2 y un tiempo de vertido de 13 s. El índice de acidez del poliuretanoacrilato ascendía a 14,0. Tiempo de reacción hasta la neutralización: 5 h.

5) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa, endurecible por UV (comparación)

339,9 partes del poliesteracrilato Laromer® PE 44 F (BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente A), 10,8 partes de 1,4–butanodiol, componente C), 30,3 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente E), 199,7 partes de 4,4'–diisocianatodidiciclohexilmetano, componente D), y 0,6 partes de dilaurato de dibutylestano se disolvieron en 185 partes de acetona y se hicieron reaccionar hasta un contenido en NCO del 2,1 % en peso (teórico 1,72 % en peso) a 60 °C con agitación. A continuación se realizó la neutralización mediante la adición y agitación de 19,4 partes de trietilamina, y se añadieron 115,0 partes del tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado Miramer® 4004 (Rahn AG, Zürich, CH), componente (ii). La disolución transparente se introdujo con agitación en 1035 partes de agua. A continuación se añadió una mezcla de 10,8 partes de etilendiamina, componente F) y 24,0 partes de agua a la dispersión con agitación. A continuación se separó por destilación la acetona bajo un ligero vacío de la dispersión. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa, endurecible por UV 5) con un contenido en sólido del 39 % en peso, un diámetro de partícula medio de 97 nm, un valor de pH de 8,7 y un tiempo de vertido de 42 s. El índice de acidez del poliuretanoacrilato ascendía a 17,5. Tiempo de reacción hasta la neutralización: 16 h.

6) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa, endurecible por UV, según la invención

339,9 partes del poliesteracrilato Laromer® PE 44 F (BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente A), 13,2 partes de

1,4-butanodiol, componente C), 199,7 partes de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, componente D), y 0,6 partes de dilaurato de dibutylestaño se disolvieron en 185 partes de acetona y se hicieron reaccionar hasta un contenido en NCO del 4,3 % en peso (teórico 4,04 % en peso) a 60 °C con agitación. Le siguió la adición de 26,7 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente E), que se hizo reaccionar adicionalmente a 60 °C hasta un índice de NCO del 2,1 % en peso (teórico: 1,72 % en peso). A continuación se realizó la neutralización mediante la adición y agitación de 19,4 partes de trietilamina, y se añadieron 115,0 partes del tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado Miramer® 4004 (Rahn AG, Zürich, CH), componente (ii). La disolución transparente se introdujo con agitación en 1035 partes de agua. A continuación se añadió una mezcla de 10,8 partes de etilendiamina, componente F) y 24,0 partes de agua a la dispersión con agitación. A continuación se separó por destilación la acetona bajo un ligero vacío de la dispersión. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa, endurecible por UV, según la invención 6) con un contenido en sólido del 39 % en peso, un diámetro de partícula medio de 86 nm, un valor de pH de 8,3 y un tiempo de vertido de 20 s. El índice de acidez del poliuretanoacrilato ascendía a 15,5. Tiempo de reacción hasta la neutralización: 5,5 h.

7) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa, endurecible por UV (comparación)

396 partes del poliesteracrilato Laromer® PE 44 F (BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente A), 18,0 partes de 1,4-butanodiol, componente C), 199,7 partes de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, componente D), y 0,6 partes de dilaurato de dibutylestaño se disolvieron en 180 partes de acetona y se hicieron reaccionar hasta un contenido en NCO del 2,8 % en peso (teórico 2,75 % en peso) a 60 °C con agitación. A continuación se diluyó adicionalmente el prepolímero con 450 partes de acetona, y se añadieron 78 partes de una disolución acuosa al 40 % de sal de PUD (aducto de Michael de ácido acrílico y etilendiamina, sal de sodio). Tras extinguirse la exotermia se introdujeron en la disolución transparente con agitación 900 partes de agua. La dispersión es altamente viscosa en extremo y no puede destilarse. Tampoco durante la noche se vuelve muy fluida la dispersión.

8) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa, endurecible por UV (comparación)

396 partes del poliesteracrilato Laromer® PE 44 F (BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente A), 18,0 partes de 1,4-butanodiol, componente C), 199,7 partes de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, componente D), y 0,6 partes de dilaurato de dibutylestaño se disolvieron en 180 partes de acetona y se hicieron reaccionar hasta un contenido en NCO del 2,8 % en peso (teórico 2,75 % en peso) a 60 °C con agitación. A continuación se diluyó adicionalmente el prepolímero con 450 partes de acetona, y se añadieron 86 partes de una disolución acuosa al 45 % de AAS (sal de sodio del ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico). Tras extinguirse la exotermia se introdujeron en la disolución transparente con agitación 900 partes de agua. La dispersión se depositó completamente de inmediato.

El ejemplo 2) según la invención muestra que con el mismo índice de acidez, es decir, la misma hidrofiliación, la UV-PUD es de partículas más finas que en el ejemplo de comparación 1). Según los diámetros de partícula medios muy pequeños en el ejemplo 2) la viscosidad es bastante alta. En los ejemplos 3) y 4) según la invención, en comparación con el ejemplo 2), se mantuvo la adición retrasada del ácido dimetilolpropiónico, componente E), pero se redujo dos veces la cantidad de componente E). Las UV-PUD que resultan de ello son además de partículas más finas que en el ejemplo 1), la viscosidad se reduce sin embargo drásticamente con un índice de acidez decreciente. El ejemplo 6) según la invención muestra en comparación con el ejemplo 5) que mediante la adición retrasada del ácido dimetilolpropiónico y la reducción del ácido dimetilolpropiónico se obtiene una UV-PUD de partículas más finas y al mismo tiempo de más baja viscosidad.

Los ejemplos 2), 3), 4) y 6) muestran en comparación con los ejemplos 1) y 5) un tiempo de reacción claramente acortado.

Los ejemplos 7) y 8) muestran que la hidrofiliación con ácidos sulfónicos o ácidos carboxílicos con funcionalidad amina no es adecuada para hidrofilar las UV-PUD según la invención. También una variación de la cantidad de agente de hidrofiliación conduce a resultados similares. Se muestra una baja empleabilidad de estos agentes de hidrofiliación para las UV-PUD.

45

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos (i) que contienen como componentes estructurales
- 5 A) uno o varios compuestos poliméricos seleccionados del grupo constituido por poliéster(met)acrilatos, poliéster(met)acrilatos, poliéster(met)acrilatos, poliésteres insaturados con unidades estructurales de aliléter y poliepoxi(met)acrilatos con un índice de OH en el intervalo de 15 a 300 mg de KOH/g de sustancia,
B) dado el caso uno o varios compuestos monoméricos diferentes de A) con una funcionalidad hidroxilo y al menos un grupo (met)acrilato,
10 C) uno o varios compuestos diferentes de A) o B) con al menos un grupo reactivo frente a isocianato,
D) uno o varios poliisocianatos orgánicos,
E) uno o varios compuestos con al menos una funcionalidad hidroxilo y adicionalmente al menos una funcionalidad ácido carboxílico o carboxilato, que actúan de manera dispersante para la dispersión de poliuretano,
F) compuestos distintos de A) a E) con al menos un grupo reactivo frente a isocianato,
- 15 **caracterizado porque** los componentes A) a D) se hacen reaccionar en una primera etapa de reacción para dar un poliuretanoacrilato, que no contiene grupos iónicos ni grupos potencialmente iónicos y tras la determinación del contenido en NCO se alcanza un índice de NCO que puede desviarse hasta en el 1,5 % en peso de NCO (absoluto) del contenido en NCO teórico, y
en una segunda etapa de reacción se hace reaccionar el componente E) con grupos NCO aún libres del producto de
20 reacción de los componentes A) a D) y tras una nueva determinación del contenido en NCO se alcanza un índice de NCO que puede desviarse hasta en el 1,5 % en peso de NCO (absoluto) del índice de NCO teórico, y
en una tercera etapa de reacción se hace reaccionar el componente F) con grupos NCO aún libres.
2. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos (i) según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se añaden uno o varios diluyentes reactivos
25 que contienen al menos un grupo que puede polimerizarse por radicales, componente (ii).
3. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos (i) según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** el componente E) se selecciona del grupo constituido por ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipivalico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico y ácido láctico.
- 30 4. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos (i) según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** las relaciones molares de grupos isocianato en D) con respecto a grupos reactivos frente a isocianatos en A) a C) ascienden a 1,2 : 1,0 a 4,0 : 1,0.
- 35 5. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos (i) según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** las relaciones molares de grupos isocianato en D) con respecto a grupos reactivos frente a isocianatos en A), B), C) y E) ascienden a 1,05 : 1,0 a 2,5 : 1,0.
- 40 6. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos (i) según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** tras la primera etapa de reacción tras la determinación del contenido en NCO se alcanza un índice de NCO que puede desviarse hasta en el 1,0 % en peso de NCO (absoluto) del índice de NCO teórico, y tras la segunda etapa de reacción tras la determinación del contenido en NCO se alcanza un índice de NCO que puede desviarse hasta en el 1,0 % en peso de NCO (absoluto) del índice de NCO teórico.
- 45 7. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos (i) preparadas según el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5.
8. Uso de las dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos según la reivindicación 6 para la preparación de recubrimientos, barnices y adhesivos.