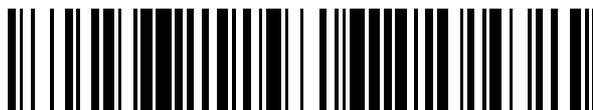


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 495 745**

51 Int. Cl.:

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/68 (2006.01)

C09D 175/14 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/72 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2009 E 09005459 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2113523**

54 Título: **Sistemas de recubrimiento antiadherentes, de curado por radiación a base de dispersiones de poliuretano acuosas, de alto peso molecular**

30 Prioridad:

28.04.2008 DE 102008021151

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

17.09.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**SOMMER, STEFAN, DR.;
WEIKARD, JAN, DR. y
LUEHMANN, ERHARD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 495 745 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

Sistemas de recubrimiento antiadherentes, de curado por radiación a base de dispersiones de poliuretano acuosas, de alto peso molecular

5 La presente invención describe sistemas de recubrimiento antiadherentes, de curado por radiación a base de dispersiones de poliuretano acuosas, de alto peso molecular, a un procedimiento para su producción, al uso de los sistemas de recubrimiento como lacas y/o adhesivos así como a objetos y sustratos, dotados con estas lacas y/o adhesivos.

10 Los sistemas de recubrimiento acuosos, de curado por radiación, a base de polímeros de poliuretano se emplean en el recubrimiento, entre otros, de madera, plásticos y cuero, y se caracterizan por una pluralidad de propiedades positivas, tales como una buena resistencia a productos químicos y estabilidad mecánica. Una ventaja particular es el curado de segundos de la capa de cubrición de poliuretano mediante entrecruzamiento de los dobles enlaces etilénicos contenidos en el polímero con ayuda de radiación de alta energía.

15 Para muchas aplicaciones, tales como por ejemplo en el lacado de la madera/muebles o de plásticos, desempeña un papel extraordinariamente importante un secado físico intenso después de la retirada por ventilación del agua y antes del curado por radiación. Los sustratos, que antes del curado por radiación tienen un revestimiento de película aún pegajoso, no pueden apilarse y ya las menores cargas mecánicas, tal como se producen durante el transporte en un taller de pintura, dejan huellas y daños sobre el recubrimiento. De manera correspondiente el pintor debe gestionar un alto coste para el transporte y el almacenamiento de sustratos recubiertos, pero aún no endurecidos por radiación y dado el caso tener en cuenta fallos de producción.

20 Los sistemas que secan adecuadamente de manera física, conocidos hasta el momento, son sin embargo aún muy sensibles antes del curado por radiación. Esto se basa en que las películas aún no endurecidas por radiación se hinchan y se ablandan por una humedad del aire elevada, tal como es habitual en talleres de pintura, que trabajan aglutinantes a base de agua. Esto lleva a su vez a que se pierdan de nuevo las ventajas de los recubrimientos antiadherentes, tales como por ejemplo manipulación y almacenamiento sencillos en pilas.

25 Sería deseable, obtener después del secado físico recubrimientos antiadherentes, que presentaran una estabilidad frente al agua suficiente, para seguir siendo antiadherentes también en el caso de una humedad del aire elevada o, en el caso de un curado por radiación incompleto, por ejemplo en objetos conformados de forma complicada, tales como sillas, ofrecer una cierta medida de resistencia.

30 El uso de sistemas de recubrimiento de este tipo aumentará la eficacia del proceso de lacado y por lo tanto reducirá los costes de lacado.

Los requisitos de los sistemas de recubrimiento modernos son muy variados. De este modo no sólo es ventajoso cuando los sistemas de recubrimiento de curado por radiación son antiadherentes después de un secado físico, más bien, después del curado por radiación debería obtenerse una película que caracterice por altas resistencias químicas y buena capacidad de carga mecánica.

35 En el documento EP-A 753 531 se describen dispersiones de uretanacrilato a base de poliéster- y poliepoxiacrilatos que contienen grupos hidroxilo. Las películas que se describen en este caso, si bien se secan físicamente, no obstante no muestran una buena resistencia contra el agua antes del curado por radiación y tienen también debilidades contra disolventes después del curado por radiación. En la solicitud no se usa ninguna amina o alcohol trifuncional o de funcionalidad superior para la construcción de un poliuretanacrilato de alto peso molecular y para la mejora controlada de la antiadherencia.

40 En el documento EP-A 942 022 se describen dispersiones de uretanacrilato a base de poliésteracrilatos, polieteracrilatos o poliuretanacrilatos que contienen grupos hidroxilo en combinación con poliepoxiacrilatos. Los sistemas de recubrimiento descritos llevan a lacas transparentes que secan físicamente, no obstante, la resistencia al agua antes del curado por radiación no es suficiente. Además, el uso de poliepoxiacrilatos, debido a los constituyentes aromáticos, lleva a una escasa resistencia a la intemperie. El uso de poliepoxiacrilatos lleva así mismo ligeramente a una película quebradiza después del curado por radiación y con ello a una escasa adherencia sobre sustratos de plástico.

45 Dispersiones de poliuretano acuosas, de curado por radiación, a base de poliésteracrilatos y polieteracrilatos que contienen grupos hidroxilo se encuentran en el documento EP-A 872 502. Los sistemas de recubrimiento llevan a películas que se secan físicamente, que presentan una escasa antiadherencia. Las resistencias frente a disolventes son así mismo insuficientes. No se describe el uso de aminas o alcoholes trifuncionales o de funcionalidad superior para la mejora controlada de la antiadherencia.

50 El objetivo de la presente invención era proporcionar sistemas de recubrimiento a base de dispersiones de poliuretano acuosas, de curado por radiación, que después del secado físico y antes del curado por radiación den como resultado recubrimientos con una antiadherencia adecuada. Estos recubrimientos aún no curados por radiación tendrán una estabilidad frente al agua suficiente, para que se mantenga la antiadherencia también en el

caso de una humedad del aire elevada. Además, los revestimientos de película después del curado por radiación podrán cargarse mecánicamente y serán muy resistentes frente a productos químicos.

El objetivo se consiguió mediante el uso de aminas y alcoholes trifuncionales y de funcionalidad superior para la producción de los poliuretanos contenidos en las dispersiones.

5 Son por lo tanto objeto de la invención sistemas de recubrimiento a base de dispersiones de poliuretano acuosas, de curado por radiación que contienen

l) poliuretanos, que pueden obtenerse a partir de

A) del 40 al 80 % en peso de un componente que contiene hidroxilo que contiene

10 A1) del 10 al 80 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A) a (F) y (II), de uno o varios prepolímeros que contienen grupos hidroxilo, que se seleccionan del grupo que consiste en poliéster- o polieter(met)acrilatos con un índice de OH en el intervalo de 5 a 300 mg de KOH/g de sustancia y que contienen grupos que reaccionan bajo la acción de alta energía con dobles enlaces etilénicamente insaturados con polimerización,

15 A2) del 0 al 50 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A) a (F) y (II), de uno o varios alcoholes monoméricos que contienen grupos (met)acrilato con un índice de OH en el intervalo de 35 a 1000 mg de KOH/g de sustancia

B) del 0,1 al 20 % en peso de uno o varios compuestos reactivos frente a grupos isocianato, que contienen grupos no iónicos, iónicos o que pueden formar grupos iónicos, que actúan de manera dispersante para la dispersión de poliuretano,

20 C) del 0,1 al 30 % en peso, de un componente que contiene hidroxilo y/o que contiene amina que contiene

C1) del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A) a (F) y (II), de compuestos monoméricos con funcionalidades hidroxil y/o amino con una funcionalidad de 3 a 6 y un peso molecular en el intervalo de 92 a 254 g/mol

25 y/o
C2) del 0,1 al 20 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A) a (F) y (II), de poliésteres con funcionalidades hidroxil y/o amino, polieterésteres y poliéteres C₂, C₃ y/o C₄ con una funcionalidad de 2,3 a 4,0 y un peso molecular en el intervalo de 238 a 4000 g/mol,

30 D) del 0 al 30 % en peso de compuestos con funcionalidad hidroxil seleccionados del grupo de monoalcoholes y/o dioles, en cada caso con un peso molecular en el intervalo de 32 a 118 g/mol, poliésteres, policarbonatos, poliéteres C₂, C₃ y/o C₄, polieterésteres y policarbonatopoliésteres con una funcionalidad de 1,0 a 2,0, en cada caso con un peso molecular en el intervalo de 300 a 4000 g/mol,

E) del 0,1 al 10 % en peso de monoaminas, diaminas y/o aminoalcoholes difuncionales, con

F) del 10 al 50 % en peso de uno o varios poliisocianatos,

35 estando excluido el uso de poliepoxi(met)acrilatos en la síntesis de (I), y

II) del 0 al 40 % en peso de oligo(met)acrilatos, que se seleccionan del grupo del componente (A1) con una densidad de dobles enlaces superior a 2,0 moles de dobles enlaces/kg de sustancia y que reaccionan mediante la acción de radiación de alta energía con compuestos etilénicamente insaturados con polimerización,

40 sumando los porcentajes de los componentes (A) a (F) y del componente (II) el 100 % en peso, y presentando la mezcla de (I) y (II) contenida en el sistema de recubrimiento un promedio en peso del peso molecular M_w superior a de 50000 a 3000000 g/mol.

Es además objeto de la invención un procedimiento para la producción de los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención que comprende las siguientes etapas:

45 i) hacer reaccionar los componentes A) a D) con el componente F) para dar prepolímeros de poliuretano

ii) añadir el componente II

iii) dispersar la mezcla obtenida después de la etapa ii) en agua para dar una dispersión de poliuretano acuosa,

50 en el que antes, durante o después de añadir el componente II, o antes, durante o después de dispersar tiene lugar la neutralización al menos parcial de los grupos (potencialmente) iónicos dado el caso introducidos con el componente B) y

en el que, en cualquier instante después de la etapa i) tiene lugar posiblemente, una reacción de los prepolímeros de poliuretano con el componente E.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso cuando los componentes (A), (B), (C) y (D) se disponen previamente en el reactor, dado el caso se diluye con un disolvente inerte miscible con agua pero inerte frente a grupos isocianato y se calienta hasta temperaturas de 30 a 80 °C, añadiéndose dado el caso a la mezcla de los compuestos (A), (B), (C) y (D) catalizadores de reacción de adición de isocianato, antes de que tenga lugar la reacción con el o los poliisocianatos (F), encontrándose las relaciones molares de grupos reactivos frente a isocianatos en (A), (B), (C) y (D) con respecto a grupos isocianato (F) en el intervalo de 1 : 0,8 a 1 : 2,5 y disolviéndose el poliuretano, que puede obtenerse después de la etapa i), con los oligo(met)acrilatos (II) en acetona para dar una disolución de oligo(met)acrilato-acetona e introduciéndose con agitación fuerte de acuerdo con la etapa iii) o bien en el agua de dispersión, que contiene la o las aminas (E), o bien, al contrario, añadiéndose la mezcla de agua de dispersión-amina a la disolución de poliuretano-oligo(met)acrilato-acetona. Dado el caso la acetona se separa por destilación a continuación.

10 Un objeto adicional de la invención son sistemas de recubrimiento antiadherentes, de curado por radiación, después del secado físico, que pueden obtenerse de acuerdo con procedimiento de acuerdo con la invención.

15 El sistema de recubrimiento que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso cuando el grado de neutralización de los ácido y/o bases introducidos mediante el componente (B) se encuentra entre el 50 % y el 125 %. Un grado de neutralización de > 100 % significa que en comparación con el ácido o la base unidos a polímero se usa un exceso de base o de ácido para la neutralización.

20 El sistema de recubrimiento que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso cuando la reacción de los grupos isocianato aún libres del prepolímero mediante el componente (E) tiene lugar hasta el 35 % al 150 %. En el caso de que se utilice un exceso de amina (E), los grupos isocianato aún libres reaccionan lentamente con el agua. Si se usa un exceso de amina (E), entonces ya no existe ningún grupo isocianato sin reaccionar y se obtiene un poliuretano aminofuncional.

25 El sistema de recubrimiento que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso cuando están contenidos del 0,1 al 10 % en peso de compuestos con funcionalidades hidroxilo y/o amino con una funcionalidad de 3 a 6 y un peso molecular en el intervalo de 92 a 254 g/mol y/o del 0,1 al 20 % en peso de poliésteres con funcionalidades hidroxilo y/o amino, policarbonatos, poliéteres C₂, C₃ y/o C₄, polieterésteres y policarbonatopoliésteres con una funcionalidad de 2,5 a 4,0 y un peso molecular en el intervalo de 238 a 4000 g/mol.

30 El sistema de recubrimiento que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso cuando la mezcla de (I) y (II) contenida en el mismo presenta un promedio en peso del peso molecular M_w de preferentemente 100000 a 2000000 g/mol, de manera especialmente preferente de 150000 a 1000000 g/mol.

El sistema de recubrimiento que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso cuando la reacción de los prepolímeros de poliuretano con el componente (E) en se lleva a cabo en disolución acetónica antes o después de la adición del componente (II).

35 El sistema de recubrimiento que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso cuando la dispersión de poliuretano acuosa contiene al menos también un iniciador y dado el caso agentes auxiliares y aditivos adicionales, que permite un curado con radiación de alta energía.

El sistema de recubrimiento que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso cuando la dispersión de poliuretano acuosa contiene menos del 5 % en peso de disolventes orgánicos.

40 Un objetivo adicional de la invención es el uso del sistema de recubrimiento que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de adhesivos y/o lacas transparentes o pigmentadas antiadherentes.

Un objetivo adicional de la invención es el uso del sistema de recubrimiento que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de adhesivos y/o lacas transparentes o pigmentadas antiadherentes.

45 Un objeto adicional de la invención son lacas transparentes o pigmentadas antiadherentes, que contienen un sistema de recubrimiento, que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

Un objeto adicional de la invención es un adhesivo que contiene un sistema de recubrimiento, que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

50 Un objetivo adicional de la invención es el uso de la laca transparente o pigmentada dura, que contiene un sistema de recubrimiento, que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, para la producción de un sustrato lacado.

Un objetivo adicional de la invención es el uso del adhesivo, que contiene un sistema de recubrimiento, que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, para la producción de un objeto que está construido al menos a partir de dos o más materiales.

Un objeto adicional de la invención es un sustrato que contiene una laca transparente o pigmentada antiadherente, que contiene un sistema de recubrimiento, que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 5 Es ventajoso el sustrato, que contiene una laca transparente o pigmentada antiadherente, que contiene un sistema de recubrimiento, que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, cuando el sustrato se selecciona del grupo de madera, materiales derivados de la madera, muebles, parquet, puertas, marcos de ventana, objetos metálicos, plásticos, papel, cartón, corcho, sustancias minerales, materiales textiles o cuero.

Un objeto adicional de la invención es un objeto que contiene el adhesivo, que contiene un sistema de recubrimiento, que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 10 Es ventajoso el objeto, que contiene el adhesivo, que contiene un sistema de recubrimiento, que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, cuando el objeto están construido a partir de al menos dos materiales iguales y/o diferentes, seleccionados del grupo de madera, materiales derivados de la madera, muebles, parquet, puertas, marcos de ventana, objetos metálicos, plásticos, papel, cartón, corcho o cuero.

El componente (A) contiene un componente (A1) y dado el caso un componente (A2).

- 15 El componente (A1) contiene oligómeros y polímeros que contienen grupos insaturados. Estos oligómeros y polímeros que contienen grupos insaturados se seleccionan del grupo de poliéster(met)acrilatos, polieter(met)acrilatos, polieteréster(met)acrilatos, poliésteres insaturados con unidades estructurales de alil éter y combinaciones de los compuestos mencionados.

- 20 De los poliéster(met)acrilatos se usan como componente (A1) 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 producción de los poliéster(met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo (A1) pueden emplearse en total 7 grupos de constituyentes monoméricos:

- 25 El primer grupo (a) contiene alcanodíoles o díoles o mezclas de los mismos. Los alcanodíoles presentan un peso molecular en el intervalo de 62 a 286 g/mol. Preferentemente los alcanodíoles se seleccionan 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. Díoles preferidos son díoles que contienen oxígeno de éter, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietileno-, polipropileno- o polibutilenglicoles con un peso molecular 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 díoles mencionados anteriormente con ϵ -caprolactona u otras lactonas pueden usarse así mismo como díoles.
- 30

- El segundo grupo (b) contiene alcoholes trihidroxilados o 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 glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol. Un poliéter especialmente preferido es producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano con 4 moles de óxido de etileno.
- 35

El tercer grupo (c) contiene monoalcoholes. Monoalcoholes especialmente preferidos se seleccionan del grupo de etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, ciclohexanol y alcohol bencílico.

- 40 El cuarto grupo (d) contiene ácidos dicarboxílicos con un peso molecular en el intervalo de 104 a 600 g/mol y/o sus anhídridos. 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 de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico, dímeros hidrogenados de los ácidos grasos, tal como se enumeran en el sexto grupo (f)

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

El sexto grupo (f) contiene ácidos monocarboxílicos seleccionados del grupo de ácido benzoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, y ácidos grasos naturales y sintéticos, seleccionados del grupo de ácido láurico, mirístico, palmítico, margárico, esteárico, behénico, cerótico, palmitoleico, oleico, icosenoico, linoleico, linoléico y araquidónico.

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

Poliéster(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo (A1) adecuados contienen el producto de reacción de al menos un constituyente del grupo (a) o (b) con al menos un constituyente del grupo (d) o (e) y al menos un constituyente del grupo (g).

Constituyentes especialmente preferidos del grupo (a) se seleccionan del grupo de etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexan-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. Constituyentes preferidos del grupo (b) se seleccionan del grupo de glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol o el producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano con 4 moles de óxido de etileno. Constituyentes 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 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 6º grupo (f) y anhídrido de ácido trimelítico. Un constituyente preferido del grupo (g) es ácido acrílico.

Dado el caso en estos poliéster(met)acrilatos pueden incorporarse también grupos conocidos en general por el estado de la técnica, que actúan de manera dispersante. De este modo pueden usarse como componente de alcohol proporcionalmente polietilenglicoles y/o metoxipolietilenglicoles. Como compuestos pueden usarse polietilenglicoles, polipropilenglicoles iniciados en alcoholes y sus copolímeros de bloque así como los monometil éteres de estos poliglicoles. Es especialmente adecuado polietilenglicol-mono-metil éter con un peso molecular en el intervalo de 500-1500 g/mol.

Además es posible, después de la esterificación, hacer reaccionar una parte de los grupos carboxilo aún libres, no esterificados, en particular la del ácido (met)acrílico, con mono-, di- o poliepóxidos. Se prefieren como epóxidos los glicidil éteres de bisfenol-A, bisfenol-F, hexanodiol y/o butanodiol monoméricos, oligoméricos o poliméricos o sus derivados etoxilados y/o propoxilados. Esta reacción puede usarse en particular para aumentar el índice de OH del poliéster(met)acrilato, dado que en la reacción del epóxido-ácido se genera en cada caso un grupo OH. El índice de acidez del producto resultante se encuentra entre 0 y 20 mg de KOH/g, preferentemente entre 0 y 10 mg de KOH/g y de manera especialmente preferente entre 0 y 5 mg de KOH/g 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).

La producción de poliéster(met)acrilatos se describe en la página 3, línea 25 a página 6, línea 24 del documento DE-A 4 040 290, en la página 5, línea 14 a 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.

Así mismo, son adecuados como componente (A1) poliéster(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo, que proceden de la reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con poliéteres. Los poliéteres se seleccionan del grupo de homopolímeros, copolímeros o copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o tetrahidrofurano sobre cualquier molécula iniciadora hidroxifuncional y/o aminofuncional seleccionada del grupo de trimetilolpropano, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, pentaeritritol, neopentilglicol, butanodiol y hexanodiol.

El componente (A1) presenta preferentemente además de los compuestos insaturados también compuestos reactivos con NCO, en particular grupos hidroxilo. A través de estos grupos hidroxilo tiene lugar una incorporación parcial o completa en la estructura de poliuretano.

Componentes (A1) preferidos son compuestos seleccionados del grupo de los poliéster(met)acrilatos, poliéster(met)acrilatos y poliéster(met)acrilatos, que presentan además de los grupos insaturados también grupos hidroxilo.

Especialmente preferidos como componente (A1) son poliéster(met)acrilatos y poliéster(met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo.

Además pueden usarse compuestos del componente (A1) solos o en combinación con compuestos (A2) que se mencionan a continuación.

El componente (A2) contiene uno o varios alcoholes monoméricos que contienen grupos (met)acrilato con un índice de OH en el intervalo de 35-1000 mg de KOH/g, preferentemente con un índice de OH en el intervalo de 130 a 966 mg de KOH/g de sustancia. Tales alcoholes que contienen grupos (met)acrilato se seleccionan del grupo de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, modificaciones extendidas con caprolactona de (met)acrilato de 2-hidroxietilo tal como Pemcure® 12A (Cognis, DE), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, los di-, tri-, tetra- o penta(met)acrilatos monohidroxifuncionales de media de alcoholes polihidroxilados tales como trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, trimetilolpropano etoxilado, propoxilado o alcoxilado, glicerol, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol o sus mezclas técnicas, teniendo lugar la incorporación de (A2) en el producto de adición de los componentes (A), (B), (C), (D) y (F) a través de funcionalidades hidroxilo aún libres.

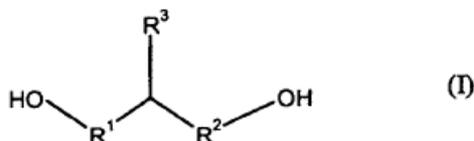
Además pueden usarse también alcoholes, que se obtienen a partir de la reacción de ácidos que contienen dobles enlaces con compuestos de epóxido monoméricos, dado el caso que contienen dobles enlaces, como componente (A2). Productos de reacción preferidos se seleccionan del grupo de ácido (met)acrílico con (met)acrilato de glicidilo o

el éster glicídico de ácido monocarboxílico terciario, saturado. Los ácidos monocarboxílicos terciarios, saturados, provienen del grupo de ácido 2,2-dimetilbutírico, ácido etilmetilbutírico, etilmetilpentanoico, etilmetilhexanoico, etilmetilheptanoico y etilmetiloctanoico.

5 Se prefieren muy especialmente como componente A2 (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, triacrilato de pentaeritrol, pentaacrilato de dipentaeritrol y el producto de adición de éster glicídico del ácido etilmetilheptanoico con ácido (met)acrílico y sus mezclas técnicas.

El componente (B) contiene uno o varios compuestos reactivos frente a grupos isocianato, que actúan de manera dispersante para la dispersión de poliuretano acuosa. Por compuestos reactivos frente a grupos isocianato, que actúan de manera dispersante, se entienden ácidos, bases, compuestos iónicos y compuestos que contienen grupos éter. Ácidos y bases preferidos presentan grupos seleccionados del grupo de grupos hidroxilo, amino y tiol, a través de los que tiene lugar la incorporación en el producto de reacción de los componentes (A), (C), (D) y (F) y su grupo reactivo con isocianato se convierte a continuación en los grupos de acción dispersante correspondientes seleccionados del grupo de sales de sulfonio, de amonio, de carboxilato y de sulfonato. Ácidos, bases y compuestos iónicos especialmente preferidos se seleccionan del grupo de ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos, ácidos mono- y dihidroxifosfónicos, ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales tales como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)-alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiamino-propil- o butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamino-etilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de isoforondiamina (1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano o IPDA) y ácido acrílico (documento EP-A 916 647, ejemplo 1) y sus sales alcalinas o sales de amonio, el aducto de bisulfito de sodio en buteno-2-diol-1,4, polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃ tal como se describe en el documento DE-A 2 446 440 en la página 5-9, fórmula I-III así como N-metil-dietanolamina, a través de compuestos que disponen de grupos carboxilo o carboxilato y/o sulfonato y/o grupos amonio. Compuestos especialmente preferidos son aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos, tal como las sales de ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico o del producto de adición de isoforondiamina y ácido acrílico (documento EP 916 647 A1, ejemplo 1) así como del ácido dimetilolpropiónico.

30 Compuestos que contienen grupos éter preferidos se seleccionan del grupo de polietilenglicoles, polipropilenglicoles iniciados con alcoholes y sus copolímeros de bloque así como los monometil éteres de estos poliglicoles. Se prefieren poliéteres contruidos de manera lineal con una funcionalidad entre 1 y 3, pero también compuestos de fórmula general (I),



en la que

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

40 Poliéteres preferidos se seleccionan del grupo de poli(óxido de alquileo)polieteralcoholes monohidroxilados, que presentan de media estadística de 5 a 70, preferentemente de 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, tal como se encuentran accesibles de manera conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas y se describe en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim página 31-38.

45 Moléculas iniciadoras preferidas para ello se seleccionan del grupo de monoalcoholes saturados tales como metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol, *s*-butanol, los isómeros pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles, *n*-decanol, *n*-dodecanol, *n*-tetradecanol, *n*-hexadecanol, *n*-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico, dietilenglicolmonoalquil éteres tales como dietilenglicolmonometil éter, dietilenglicolmonoetil éter, dietilenglicolmonobutil éter, alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleílico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles isoméricos o metoxifenoles, alcoholes aralífáticos tales como alcohol bencílico, anisalcohol o alcohol cinamílico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o diciclohexilamina así como aminas secundarias, heterocíclicas tales como morfolina, pirrolidina, piperidina y 1H-pirazol. Moléculas iniciadoras especialmente preferidas se seleccionan del grupo de monoalcoholes saturados, dietilenglicolmonometil-, -monoetil- y -monobutil éteres. En particular se usan preferentemente dietilenglicolmonometil-, -monoetil- o -monobutil éter.

Óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden usarse en cualquier origen o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

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

10 Los ácidos mencionados se convierten en las sales correspondientes mediante reacción con agentes de neutralización, tales como trietilamina, etildiisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoniaco, *N*-etilmorfolina, LiOH, NaOH y/o KOH. El grado de neutralización se encuentra a este respecto entre el 50 y el 125 %.

El componente (C) contiene un componente (C1) y/o un componente (C2).

15 El componente (C1) se selecciona preferentemente del grupo de trioles, tetroles y hexoles alifáticos o cicloalifáticos que contienen de 3 a 10 átomos de carbono así como triaminas y tetraaminas. Trioles preferidos son glicerol, trimetiloletano, trimetilopropano y trimetilobutano. Tetroles preferidos se seleccionan del grupo de pentaeritritol y di-trimetilopropano. Hexoles preferidos son di-pentaeritritol, sorbitol, y hexosas, tales como glucosa y fructosa. Triaminas y tetraaminas preferidas son dietilentriamina y triilentetraamina.

Se prefieren muy especialmente los trioles glicerol y trimetilopropano, los tetroles Di-trimetilopropano y pentaeritritol así como el hexol di-pentaeritritol.

20 El componente (C2) contiene poliésteres con funcionalidades hidroxí y/o amino, poliéteres C₂, C₃ y/o C₄ y polieterésteres con una funcionalidad de 2,3 a 4,0 y un peso molecular en el intervalo de 238 a 4000 g/mol.

25 Poliesteralcoholes con funcionalidad hidroxí preferidos son aquellos a base ácidos mono-, di-, tri- y/o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con mono-, di-, tri- y/o polioles. Poliesteralcoholes especialmente preferidos se seleccionan del grupo de los productos de reacción de ácido adípico, ácido isoftálico y anhídrido de ácido ftálico con trimetilopropano, glicerol, pentaeritritol, hexanodiol, butanodiol, dietilenglicol, monoetilenglicol o neopentilglicol o mezclas de los dioles mencionados del peso molecular de 300 a 4000, preferentemente de 300 a 2500.

30 Polieteroles con funcionalidad hidroxí preferidos se seleccionan del grupo de productos de reacción que pueden obtenerse mediante polimerización de éteres cíclicos o mediante reacción de óxidos de alquileo con una molécula tri- a hexafuncional, tal como se enumera en (C1). Se prefieren especialmente polietilen- y/o polipropilenglicoles de un peso molecular medio de 238 a 4000 g/mol así como politetrahidrofuranos con un peso molecular medio en el intervalo de 500 a 4000 g/mol, preferentemente de 800 a 3000 g/mol.

En el caso del componente (D) se trata de compuestos con funcionalidad hidroxí seleccionados del grupo de monoalcoholes y/o dioles en cada caso con un peso molecular en el intervalo de 32 a 118 g/mol, poliésteres con funcionalidad hidroxí, policarbonatos, poliuretanos, poliéteres C₂, C₃ y/o C₄, polieterésteres, policarbonatopoliésteres con una funcionalidad de 1,0 a 2,0, en cada caso con un peso molecular en el intervalo de 300 a 4000 g/mol.

35 Dioles preferidos del componente (D) se seleccionan del grupo de monoalcoholes y/o dioles alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono. Los monoalcoholes se seleccionan preferentemente del grupo de metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, 2-butanol y 2-etilhexanol. Los dioles preferidos se seleccionan del grupo de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, 40 trimetilpentanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexandimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-dis(4-hidroxíciclohexil)propano), (éster (2,2-dimetil-3-hidroxipropílico) del ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropiónico. Se prefieren especialmente 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,6-hexanodiol.

45 Oligómeros o dioles o aminoalcoholes de alto peso molecular preferidos con un peso molecular promedio en número en el intervalo de 300 a 4000 g/mol, preferentemente de 500 a 2500 g/mol, tal como oligómeros o polímeros con funcionalidad hidroxí tales como poliésteres con funcionalidad hidroxí, policarbonatos, poliuretanos, poliéteres C₂, C₃ y/o C₄, polieterésteres o policarbonatopoliésteres y presentan una funcionalidad hidroxilo media de 1,0 a 2,0.

50 Poliesteralcoholes con funcionalidad hidroxí preferidos son aquellos a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con dioles así como poliesteralcoholes a base de lactona. Poliesteralcoholes especialmente preferidos se seleccionan del grupo de los productos de reacción de ácido adípico, ácido isoftálico y anhídrido de ácido ftálico con hexanodiol, butanodiol, dietilenglicol, monoetilenglicol o neopentilglicol o mezclas de los dioles mencionados del peso molecular de 500 a 4000, preferentemente de 800 a 2500.

Polieteroles con funcionalidad hidroxí preferidos se seleccionan del grupo de productos de reacción que pueden obtenerse mediante polimerización de éteres cíclicos o mediante reacción de óxidos de alquileo con una molécula iniciadora. Se prefieren especialmente polietilen- y/o polipropilenglicoles de un peso molecular medio de 500 a 4000

g/mol así como politetrahidrofuranos con un peso molecular medio en el intervalo de 500 a 4000 g/mol, preferentemente de 800 a 3000 g/mol.

5 Policarbonatos con funcionalidad hidroxil preferidos son policarbonatos terminados en hidroxilo, que mediante reacción de dioles o también dioles modificados con lactona o también bisfenoles seleccionados del grupo de bisfenol A, policarbonatos accesibles con fosgeno o diésteres de ácido carbónico tales como carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo, carbonatos poliméricos del 1,6-hexanodiol con un peso molecular medio de en el intervalo de 500 a 4000 g/mol y carbonatos como productos de reacción de 1,6-hexanodiol con ϵ -caprolactona en la relación molar en el intervalo de 1 a 0,1. Se prefieren especialmente los policarbonatodiolos mencionados anteriormente con un peso molecular medio en el intervalo de 800 a 3000 g/mol a base de 1,6-hexanodiol y/o carbonatos de productos de reacción del 1,6-hexanodiol con ϵ -caprolactona en la relación molar en el intervalo de 1 a 0,33.

10 Preferentemente se usan también poliamid Alcoholes con funcionalidad hidroxil como componente (D).

Se prefieren especialmente como componente (D) los poliésteres con funcionalidad hidroxil.

15 El componente (F) son poliisocianatos seleccionados del grupo de poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos o mezclas de tales poliisocianatos (F). Poliisocianatos preferidos se seleccionan del grupo de 1,3-ciclohexandiisocianato, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1-metil-2,6-diisocianato-ciclohexano, tetrametilendiisocianato, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra-metil-*m*- o *p*-xililendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI), 4-isocianatometil-1,8-octan-diisocianato (triisocianatononano), 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano así como sus mezclas, dado el caso también con otros isocianatos o/y homólogos de mayor funcionalidad u oligómeros con grupos uretano, biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminoxadiazindiona y/o uretdiona.

20 Preferentemente el componente de poliisocianato (F) contiene al menos el 60 % en peso de isocianatos cicloalifáticos y/o alifáticos, al menos difuncionales.

25 De manera especialmente preferente el componente de poliisocianato (F) contiene 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI), 1-metil-2,4 / (2,6)-diisocianatociclohexano, 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano y/o 1,6-hexametilendiisocianato y/o sus homólogos de funcionalidad superior u oligómeros con grupos uretano, biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminoxadiazindiona y/o uretdiona.

30 El porcentaje de poliisocianatos cicloalifáticos, tales como 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (*isoforondiisocianato* o IPDI), 1-metil-2,4 / (2,6)-diisocianatociclohexano y/o 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, con respecto a todos los poliisocianatos usados en la dispersión de poliuretano asciende preferentemente a del 50 al 100 % en peso, de manera especialmente preferente del 70 al 100 % en peso.

35 Quedan excluidos del uso para la producción del poliuretano (I) epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo, tales como los productos de reacción de diglicidil éteres con ácidos mono- y/o dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y sus anhídridos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido itacónico, etc., tal como se describe por ejemplo en el documento EP-0942022 A. Quedan excluidos preferentemente los productos de reacción de diglicidil éteres con ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

40 Como oligo(met)acrilatos (II) adecuados se entienden los compuestos del componente (A1), que presentan una densidad de dobles enlaces superior a 2,0 moles de dobles enlaces/kg de sustancia, preferentemente superior a 3,0 moles de dobles enlaces/kg de sustancia. Se prefieren especialmente oligo(met)acrilatos (II) con una densidad de dobles enlaces superior a 5,0 moles de dobles enlaces/kg de sustancia. Los oligometacrilatos (II) presentan un intervalo de índice de OH preferido de 5 a 150 mg, de manera especialmente preferente de 15 a 100 mg, de manera muy especialmente preferente de 15 a 60 mg de KOH/g de sustancia.

45 El componente (II) se selecciona preferentemente del grupo de (met)acrilatos de tetroles y hexoles, tal como (met)acrilatos de pentaeritrol, ditrimetilopropano, dipentaeritrol, sorbitol, pentaeritrol etoxilado, propoxilado o alcoxilado, ditrimetilopropano, dipentaeritrol, sorbitol y/o las mezclas técnicas que se producen durante la (met)acrilación de los compuestos mencionados anteriormente. Los oligo(met)acrilatos (II) pueden usarse también en mezclas.

50 Para aumentar el peso molecular se usan mono- y diaminas y/o aminoalcoholes mono- o difuncionales como componente (E). Diaminas preferidas son aquellas que son más reactivas frente a los grupos isocianato que el agua, dado que la extensión del poliesteruretano(met)acrilato tiene lugar dado el caso en medio acuoso. De manera especialmente preferente las diaminas se seleccionan del grupo de etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isoforondiamina, 1,3-, 1,4-fenilendiamina, 4,4'-difenilmetandiamina, poli(óxidos de etileno) con funcionalidad amino, poli(óxidos de propileno) con funcionalidad amino (conocidos con el nombre Jeffamin®, serie D [Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Bélgica]) e hidrazina. Se prefiere muy especialmente etilendiamina.

55

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) con funcionalidad amino, poli(óxidos de propileno) aminofuncionales y/o aminoalcoholes.

5 Para la producción de las dispersiones de acuerdo con la invención pueden usarse todos los procedimientos conocidos por el estado de la técnica tales como procedimientos de emulsionante-esfuerzo cortante, procedimientos de acetona, procedimientos de mezclado de prepolímero, procedimientos de masa fundida-emulsionante, procedimientos de ketimina y procedimientos de sólidos-espontáneos-dispersión o derivados de los mismos.

10 Un resumen de estos métodos se encuentra en Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 4ª edición, volumen E20 / parte 2 en la página 1682, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987. Se prefiere el procedimiento de masa fundida-emulsionante el procedimiento de acetona. Se prefiere especialmente el procedimiento de acetona.

15 Para la producción del producto de reacción después de la etapa i) se disponen previamente los componentes (A), (B), (C) y (D) en el reactor y se diluyen dado el caso con acetona. Para acelerar la adición de isocianato, se añaden catalizadores de reacción de adición de isocianato seleccionados del grupo de trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutilestaño, 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. A continuación se añade o añaden gota a gota el o los poliisocianatos (F). También es posible la variante inversa, disponiéndose previamente entonces los poliisocianatos (F) y añadiéndose los componentes reactivos con isocianato (A), (B), (C) y (D).

Para el control de la reacción se determina el contenido en NCO en espacios regulares a través de valoración, espectroscopía de infrarrojo o de infrarrojo cercano.

20 Las relaciones molares de grupos reactivos frente a isocianatos en (A), (B), (C) y (D) con respecto a grupos isocianato en (F) asciende a de 1 : 0,8 a 1 : 2,5, preferentemente de 1 : 1,2 a 1 : 1,5.

25 Después de la producción de la producción del producto después de la etapa i), del procedimiento de acuerdo con la invención a partir de los componentes (A), (B), (C), (D) y (F) tiene lugar, en caso de que esto no se haya llevado a cabo aún en las moléculas de partida, la formación de sal de los centros de acción dispersante iónica de los compuestos (B). En el caso de que el componente (B) contenga grupos ácidos, se usan bases preferidas seleccionadas del grupo de trietilamina, etildiisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoniaco, N-etilmorfolina, LiOH, NaOH y/o KOH. En el caso de que el componente (B) contenga grupos básicos, se usan preferentemente ácidos seleccionados del grupo de ácido láctico, ácido acético, ácido fosfórico, ácido clorhídrico y/o ácido sulfúrico. Si se usan como componente (B) sólo compuestos que contienen grupos éter, se suprime esta etapa de neutralización.

30 Después de la etapa i) se produce la adición de un oligo(met)acrilato (II) o de una mezcla de oligo(met)acrilatos (II). Tan pronto como éstos se han disuelto, sigue la última etapa de reacción, en la que en el medio acuoso tienen lugar un aumento de peso molecular y la formación de las dispersiones de poliéster(met)acrilatoureano necesarias para el sistema de recubrimiento de acuerdo con la invención: el poliuretano, sintetizado después de la etapa i) a partir de los componentes (A), (B), (C), (D) y (F), y el o los oligo(met)acrilatos (II) disueltos en acetona se introduce con agitación fuerte o bien en el agua de dispersión, que contiene la o las aminas (E), o se añade por el contrario la mezcla de agua de dispersión-amina a la disolución de poliuretano-oligo(met)acrilato-acetona. Además se forman las dispersiones, que están contenidas en el sistema de recubrimiento de acuerdo con la invención. La cantidad usada de amina (E) no depende de los grupos isocianato aún presentes, aún sin reaccionar. La reacción de los grupos isocianato aún libres con la amina (E) puede tener lugar en hasta el 35 % al 150 %. En el caso de que se utilice una deficiencia de amina (E), los grupos isocianato aún libres reaccionan lentamente con agua. Si se usa un exceso de amina (E), entonces ya no existen grupos isocianato sin reaccionar y se obtiene un poliuretano aminofuncional. Preferentemente se hacen reaccionar del 80 % al 110 %, de manera especialmente preferente del 90 % al 100 % de los grupos isocianato aún libres con la amina (E).

45 Preferentemente la reacción de los componentes (A) a (D) con (F) al final de la etapa i) se ralentiza mediante enfriamiento de la mezcla de reacción, antes de que a temperatura reducida, es decir, preferentemente a 30-40 °C, se añade el componente (II) (etapa ii)).

50 El sistema de recubrimiento que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso cuando la diferencia entre el contenido en NCO al final de la etapa i) y el contenido en NCO teóricamente alcanzable asciende a de +2,0 a -1,0 % en peso, preferentemente del 0 al -0,7 % en peso, de manera especialmente preferente del -0,1 al -0,5 % en peso. En este sentido diferencias negativas significan que el contenido en NCO al final de la etapa i) se encuentra por debajo del contenido en NCO teórico.

En una variante adicional es posible llevar a cabo el aumento del peso molecular mediante la amina (E) ya en disolución acetónica antes o después de la adición de los oligo(met)acrilatos (II).

55 En caso deseado, puede separarse por destilación el disolvente orgánico, siempre que esté presente. Las dispersiones tienen entonces un contenido en sólidos del 20 al 60 % en peso, en particular del 30 al 58 % en peso.

Así mismo es posible llevar la etapa de dispersión y de destilación en paralelo, es decir al mismo tiempo.

Mediante la adición de los oligo(met)acrilatos (II) inmediatamente antes de la etapa de dispersión se dispersa conjuntamente el componente (II) con el poliuretano sintetizado a partir de los componentes (A), (B), (C), (D) y (F). La incorporación de los oligo(met)acrilatos (II), que pueden presentar grupos hidroxilo, en la estructura de poliuretano no es deseada y se impide mediante la adición poco antes de la etapa de dispersión.

Las dispersiones de acuerdo con la invención dan como resultado después de la evaporación del agua películas transparentes. Mediante la reticulación posterior inducida químicamente por radiación y/o por radicales, las películas curan para dar revestimientos de laca especialmente de alta calidad, resistentes a arañazos y resistentes a productos químicos.

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

Preferentemente la polimerización inducida químicamente por adición tiene lugar por medio de radiación con una longitud de onda inferior a 400 nm, tal como rayos UV, rayos electrónicos, rayos X o rayos gamma. Se prefiere especialmente la radiación UV, desencadenándose el curado con radiación UV en presencia de fotoiniciadores. En el caso de los fotoiniciadores se diferencia principalmente entre dos tipos, el unimolecular (tipo I) y el bimolecular (tipo II). Sistemas (tipo I) adecuados son compuestos de cetona aromáticos seleccionados del grupo de benzofenonas en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-dis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. Son más adecuados iniciadores (tipo II) tales como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, éster de ácido fenilgloxílico, alcanforquinona, α -aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas y α -hidroxialquilfenonas. Se prefieren fotoiniciadores, que pueden incorporarse fácilmente en el agente de recubrimiento acuoso. 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]-propanonas], empresa Lamberti, Aldizzate, Italia). Pueden usarse también mezclas de estos compuestos.

Para la incorporación de los fotoiniciadores pueden usarse también disolventes polares, seleccionados del grupo de acetona e isopropanol.

Dado el caso el curado por UV se lleva a cabo ventajosamente a 30-70 °C, por que a mayor temperatura se aumenta tendencialmente el grado de reacción de grupos (met)acrilato. Esto puede tener como consecuencia mejores propiedades de resistencia. Sin embargo, en el caso del curado por UV ha de tenerse en cuenta también una posible sensibilidad a la temperatura del sustrato, de modo que pueden determinarse condiciones de curado óptimas para una combinación de agente de recubrimiento-sustrato determinada por el experto en ensayos previos sencillos.

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

Si el curado tiene lugar de manera térmica-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.

Los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden aplicarse mediante las técnicas habituales sobre los más diversos sustratos, preferentemente pulverización, laminación, inundación, presión, aplicación con rasqueta, colada, extensión e inmersión.

Con los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden lacarse o recubrirse en principio todos los sustratos. Los sustratos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en sustratos minerales, madera, materiales derivados de la madera, muebles, parquet, puertas, marcos de ventanas, objetos metálicos, plásticos, papel, cartón, corcho, sustancias minerales, materiales textiles o cuero. En este sentido son adecuados como imprimación y/o como laca de cubrición. Adicionalmente pueden usarse los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención en o como adhesivos, por ejemplo en adhesivos de contacto, en adhesivos termoactivables o en adhesivos de recubrimiento.

Los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden usarse solos pero también en mezclas de aglutinante con otras dispersiones. Esto pueden ser dispersiones que contienen así mismo grupos insaturados seleccionadas del grupo de dispersiones que contienen grupos insaturados polimerizables, a base de poliéster, poliuretano, poliepoxi(met)acrilato, poliéter, poliamida, polisiloxano, policarbonato, epoxiacrilato, polímero, poliesteracrilato, poliuretano-poliacrilato y/o poliacrilato.

5 Pueden estar contenidas también aquellas dispersiones a base de poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliamidas, polivinilésteres, polivinil éteres, polisiloxanos, policarbonatos, polímeros y/o poliácridatos, en los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención, que presentan grupos funcionales, tales como grupos alcoxisilano, grupos hidroxilo y/o grupos isocianato que se encuentran dado el caso en forma de bloque. De este modo pueden producirse sistemas de doble curado, que pueden curarse a través de dos mecanismos distintos.

10 Así mismo, para sistemas de doble curado pueden añadirse al sistema de recubrimiento de acuerdo con 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 hidrófilos, no bloqueados y/o bloqueados para agentes de recubrimiento acuosos. Preferentemente se añaden $\leq 20\%$ en peso, de manera especialmente preferente $\leq 10\%$ en peso de reticulante sólido sobre el contenido en sólido del agente de recubrimiento.

15 También pueden estar contenidas dispersiones a base de poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliamidas, polisiloxanos, polivinil éteres, polibutadienos, poliisoprenos, cauchos de cloro, policarbonatos, polivinilésteres, poli(cloruros de vinilo), polímeros, poliácridatos, poliuretano-poliácridato, poliésteracrilato, polieteracrilato, de base alquídica, policarbonato, poliepoxi-, epoxi(met)acrilato en los sistemas de recubrimiento de acuerdo con 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 elastificación o también una adaptación de la adherencia.

20 Los agentes de recubrimiento, que contienen los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención, también resinas reticulantes de amino, a base de melamina o de urea y/o poliisocianatos con grupos poliisocianato libres o bloqueados, a base de poliisocianatos que contienen dado el caso grupos de hidrofiliación de hexametildisocianato, isoforondisocianato y/o toluilidendiisocianato con estructuras de uretano, uretdiona, iminoxadiazindiona, isocianurato, biuret y/o alofanato pueden estar añadidos en los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención. Como reticulantes adicionales son posibles también carbodiimidias o poliaziridinas.

25 Los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden mezclarse o combinarse con los aglutinantes, agentes auxiliares y aditivos conocidos en la tecnología de las lacas, seleccionados del grupo de pigmentos, colorantes, agentes de mateado. Estos son agentes de nivelación y de humectación, aditivos de deslizamiento, pigmentos inclusive pigmentos de efecto metálico, materiales de relleno, nanopartículas, partículas fotoprotectoras, aditivos anti-amarilleo, espesantes y aditivos para la reducción de la tensión superficial.

30 Los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención son especialmente adecuados para las aplicaciones de madera y de plástico con un contenido en pigmento de $\geq 10\%$ en peso, con respecto a la formulación total. Si debido a altos contenidos en pigmento se produce una reacción incompleta de los grupos de curado por radiación en el sistema de recubrimiento durante el curado por radiación, entonces se obtienen recubrimientos antiadherentes.

35 Así mismo los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención son especialmente adecuados para aplicaciones de madera y de plástico en objetos cotidianos muy desgastados, tales como por ejemplo carcasas de teléfonos móviles, en las que se llega a una baja capacidad de raspado y buenas resistencias frente a productos químicos, tales como por ejemplo cremas solares.

40 Así mismo son especialmente adecuados los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención para el recubrimiento de láminas, teniendo lugar entre el secado físico y el curado por UV una conformación de la lámina recubierta.

Ejemplos

La medición de los cromatogramas de permeación en gel tuvo lugar en el siguiente sistema:

bomba	Hewlett Packard 1100 serie II
inyector	Hewlett Packard 1100 serie II
horno de columna	VDS-Optilab Jetstream 2 Plus
detector	detector del índice de refracción, Hewlett Packard 1100 series II

Condiciones:

Columnas	1. PSS HEMA 40; 50 x 7,8 mm 2. PSS HEMA 1000; 300 x 7,8 mm 3. PSS HEMA 300; 300 x 7,8 mm 4. PSS HEMA 40; 300 x 7,8 mm 5. PSS HEMA 40; 300 x 7,8 mm
Fase móvil	N,N-dimetilacetamida
Velocidad de flujo	0,6 ml/min
Presión	100 bar

Temperatura	30 °C
Volumen de inyección	100 µl
Concentración de muestra	13,4 g/l
Patrón para el peso molecular	PSS Polymer-Standard-Service GmbH, Mainz, DE
MP [g/mol]	162; 374; 1620; 9130; 18100; 32500; 67500; 128000; 246000; 659000; 1000000

El contenido en NCO se siguió en cada caso de acuerdo con la norma DIN 53185 de forma volumétrica.

El contenido en sólidos se determinó por gravimetría después de la evaporación de todos los constituyentes no volátiles de acuerdo con la norma DIN 53216.

5 El tamaño de partícula medio se determinó mediante espectroscopía de correlación láser.

La dureza al péndulo se midió de acuerdo con la norma DIN 53157.

1) Producción de una dispersión de poliuretano acuosa, de curado por UV, de acuerdo con la invención para su uso como aglutinante para lacas antiadherentes 339,9 partes del poliésteracrilato Laromer® PE 44 F (índice de OH = 80 mg de KOH/g de sustancia, BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente (A), 30,3 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente (B), 10,7 partes de trimetilolpropano, componente (C), 199,7 partes de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, componente (F), y 0,6 partes de dilaurato de dibutilestano se disolvieron en 185 partes de acetona y se hizo reaccionar hasta un contenido en NCO del 1,90 % en peso (teórico 1,72 % en peso) a 60 °C con agitación. A la disolución de prepolímero así obtenida se añadieron 143,7 partes del dipentaeritrolpentaacrilato Photomer® 4399 (Cognis AG, Düsseldorf, DE), componente (II), y se agitó. A continuación tuvo lugar la neutralización mediante adición y agitación de 21,0 partes de trietilamina. La disolución transparente se introdujo con agitación en 1080 partes de agua. A continuación se añadió una mezcla de 10,2 partes de etilendiamina, componente (E), y 24,0 partes de agua a la dispersión con agitación. Después de esto se separó por destilación la acetona a ligero vacío de la dispersión. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa, de curado por UV, de acuerdo con la invención 1) con un contenido en sólidos del 40,1 % en peso, un tamaño de partícula medio de 69 nm y un valor de pH de 8,5. El cromatograma de permeación en gel mostró un promedio en peso del peso molecular M_w de $7,52 \cdot 10^5$ g/mol.

2) Producción de un poliéster trifuncional 244,6 partes de trimetilolpropano, 638,1 partes ácido tetrahidroftálico y 442,9 partes de neopentilglicol se calentaron juntas con agitación hasta 220 °C. Esta temperatura se mantuvo hasta que se había alcanzado un índice de acidez inferior a 3,0 mg de KOH/g de sustancia. Se obtuvo un poliéster con una funcionalidad de 3,0 y un índice de hidroxilo de 250 mg de KOH/g de sustancia.

3) Producción de una dispersión de poliuretano acuosa, de curado por UV, de acuerdo con la invención para su uso como aglutinante para lacas antiadherentes 339,9 partes del poliésteracrilato Laromer® PE 44 F (índice de OH = 80 mg de KOH/g de sustancia, BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente (A), 40,0 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente (B), 42,2 partes del poliéster trifuncional del ejemplo 2), componente (C), 199,7 partes de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, componente (F), y 0,6 partes de dilaurato de dibutilestano se disolvieron en 195 partes de acetona y se hace reaccionar hasta un contenido en NCO del 1,44 % en peso (teórico 1,62 % en peso) a 60 °C con agitación. A la disolución de prepolímero así obtenida se añadieron 115,0 partes del tetraacrilato de pentaeritrol etoxilado Miramer® 4004 (Rahn AG, Zürich, CH), componente (II), y se agitó. A continuación tuvo lugar la neutralización mediante adición y agitación de 23,6 partes de trietilamina. La disolución transparente se introdujo con agitación en 1085 partes de agua. A continuación se añadió una mezcla de 8,0 partes de etilendiamina, componente (E), y 24,0 partes de agua a la dispersión con agitación. Después de esto se separó por destilación la acetona a ligero vacío de la dispersión. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa, de curado por UV, de acuerdo con la invención 3) con un contenido en sólidos del 38,3 % en peso, un tamaño de partícula medio de 34 nm y un valor de pH de 8,7. El cromatograma de permeación en gel mostró un promedio en peso del peso molecular M_w de $6,04 \cdot 10^5$ g/mol.

4) Producción de una dispersión de poliuretano acuosa, de curado por UV, de acuerdo con la invención para su uso como aglutinante para lacas antiadherentes 425,6 partes del poliésteracrilato Laromer® PE 44 F (índice de OH = 80 mg de KOH/g de sustancia, BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente (A), 34,0 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente (B), 3,1 partes de dietilentriamina, componente (C), 4,8 partes de neopentilglicol, componente (D), 199,7 partes de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, componente (F), y 0,6 partes de dilaurato de dibutilestano se disolvieron en 210 partes de acetona y se hizo reaccionar hasta un contenido en NCO del 0,92 % en peso (teórico 1,07 % en peso) a 60 °C con agitación. A la disolución de prepolímero así obtenida se añadieron 118,5 partes del tetraacrilato de pentaeritrol etoxilado Miramer® 4004 (Rahn AG, Zürich, CH), componente (II), y se agitó. A continuación tuvo lugar la neutralización mediante adición y agitación de 23,6 partes de trietilamina. La disolución transparente se introdujo con agitación en 1155 partes de agua. A continuación se añadió una mezcla de 5,3 partes de etilendiamina, componente (E), y 24,0 partes de agua a la dispersión con agitación. Después de esto se separó por destilación la acetona a ligero vacío de la dispersión. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa, de curado por UV, de acuerdo con la invención 4) con un contenido en sólidos del 43,8 % en peso, un tamaño de partícula medio de 55 nm y un

valor de pH de 8,6. El cromatograma de permeación en gel mostró un promedio en peso del peso molecular M_w de $7,51 \cdot 10^5$ g/mol.

5) Producción de una dispersión de poliuretano acuosa, de curado por UV, de acuerdo con la invención para su uso como aglutinante para lacas antiadherentes 339,9 partes del poliésteracrilato Laromer® PE 44 F (índice de OH = 80 mg de KOH/g de sustancia, BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente (A), 34,0 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente (B), 8,2 partes de trimetilolpropano (componente C), 199,7 partes de 4,4'-diisocianatodiecilohexilmetano, componente (F), y 0,6 partes de dilaurato de dibutilestano se disolvieron en 180 partes de acetona y se hizo reaccionar hasta un contenido en NCO del 1,80 % en peso (teórico 1,72 % en peso) a 60 °C con agitación. A continuación tuvo lugar la neutralización mediante adición y agitación de 23,6 partes de trietilamina. La disolución transparente se introdujo con agitación en 970 partes de agua. A continuación se añadió una mezcla de 8,0 partes de etilendiamina, componente (E) y 24,0 partes de agua a la dispersión con agitación. Después de esto se separó por destilación la acetona a ligero vacío de la dispersión. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa, de curado por UV, de acuerdo con la invención 5) con un contenido en sólidos del 40,2 % en peso, un tamaño de partícula medio de 31 nm y un valor de pH de 8,4. El cromatograma de permeación en gel mostró un promedio en peso del peso molecular M_w de $3,54 \cdot 10^5$ g/mol.

6) Producción del poliésteracrilato A1) de acuerdo con el ejemplo 1 en el documento EP-B 872 502, 224,9 partes de hexanodiol-1,6, 96,6 partes de trimetilolpropano, 146,0 partes de ácido adípico, 144,3 partes de ácido acrílico, 3,1 partes de ácido p-toluenosulfónico, 1,7 partes de hidroquinonmonometil éter, 0,6 partes de 2,6-di-terc-butilcresol y 250 n-heptano se hicieron reaccionar durante 10 horas a 96 °C con agitación, cocción a reflujo y separación del agua. A continuación se separó pos destilación el disolvente. El índice de OH ascendió a 165 mg de KOH/g, el índice de acidez ascendió a 1,0 mg de KOH/g y la viscosidad dinámica ascendió a 520 mPas, medido de acuerdo con la norma DIN 53018 a 23 °C.

7) Producción del producto de adición f1) de acuerdo con el ejemplo 1 en el documento EP-B 872 502, en un recipiente de reacción dotado con agitador, termómetro, embudo de decantación, refrigerador de reflujo y calentamiento regulable se dispusieron previamente 55,0 partes de acrilato de 2-hidroxietilo y 0,06 partes de óxido de dibutilestano. Con el paso intensivo de aire se calentó hasta 110 °C, y se dosificaron en el plazo de 1 hora 45,94 partes de ϵ -caprolactona a través del embudo de decantación. Se calentó durante 3 horas más con agitación hasta 110 °C, hasta haberse alcanzado una viscosidad en el intervalo de 66-70 s a 23 °C (norma DIN EN ISO 2431).

8) Producción de una dispersión de poliuretano acuosa, de curado por UV de acuerdo con el ejemplo 1 en el documento EP-B 872 502, A una mezcla de 200 partes del poliésteracrilato 6), 68,4 partes del producto de adición 7), 36,0 partes de ácido dimetilolpropiónico y 23,9 partes de trietilamina se añadieron gota a gota 214,0 partes de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano con agitación a temperaturas de 55 a 70 °C en el plazo de 3 horas. Durante la reacción posterior a la temperatura de 75 a 80 °C el contenido en NCO cayó hasta el valor constante del 2,2 % en peso. A continuación se dispersó el prepolímero obtenido con agitación fuerte en 749,4 partes de agua a una temperatura de 38 a 42 °C. Después se mezcló gota a gota la dispersión obtenida con una mezcla de 9,6 partes de etilendiamina y 14,3 partes de agua en el plazo de 15 min a la misma temperatura. Después se agitó posteriormente hasta que por espectroscopía IR ya no podía detectarse isocianato alguno a 2270 cm^{-1} . Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa, de curado por UV 8) de acuerdo con el ejemplo 1 en el documento EP-B 872 502 con un contenido en sólidos del 40 % en peso, un tamaño de partícula medio de 99 nm y un valor de pH de 7,6. El cromatograma de permeación en gel mostró un promedio en peso del peso molecular M_w de $3,45 \cdot 10^4$ g/mol.

9) Producción de una dispersión de poliuretano acuosa, de curado por UV de acuerdo con el ejemplo 5 en el documento EP-B 942 022, 41,3 partes del poliésteracrilato a base de ácido adípico AgiSyn® 720 (índice de OH = 116 mg de KOH/g de sustancia AGI Co., Taipei, Taiwan), 90,1 partes del poliepoxiacrilato AgiSyn® 1010 (índice de OH = 240 mg de KOH/g de sustancia, AGI Co., Taipei, Taiwan), 17,1 partes de ácido dimetilolpropiónico, 33,6 partes de hexametildisocianato, 44,4 partes de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano y 0,24 partes de dilaurato de dibutilestano se disolvieron en 131 partes de acetona y se hizo reaccionar hasta un contenido en NCO del 1,60 % en peso (teórico 1,25 % en peso) a 60 °C con agitación. A continuación tuvo lugar la neutralización mediante adición y agitación de 12,7 partes de trietilamina. La disolución transparente se introdujo con agitación en 500 partes de agua. A continuación se añadió una mezcla de 3,6 partes de etilendiamina y 30,0 partes de agua a la dispersión con agitación. Después de esto se separó por destilación la acetona a ligero vacío de la dispersión. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa, de curado por UV 9) de acuerdo con el ejemplo 5 en el documento EP-B 942 022 con un contenido en sólidos del 32,8 % en peso, un tamaño de partícula medio de 90 nm y un valor de pH de 8,4. El cromatograma de permeación en gel mostró un promedio en peso del peso molecular M_w de $9,03 \cdot 10^4$ g/mol.

10) Producción de una dispersión de poliuretano acuosa, de curado por UV de acuerdo con el ejemplo 2 en el documento EP-B 753 531, 150,2 partes del poliésteracrilato Laromer® 8800 (índice de OH = 70 mg de KOH/g de sustancia, BASF AG, Ludwigshafen, DE), 15,0 partes de ácido dimetilolpropiónico, 24,0 partes de hexametildisocianato, 31,7 partes de 1-isocianato-3,3,5-trimetil- 5-isocianatometilciclohexano y 0,22 partes de dilaurato de dibutilestano se disolvieron en 129 partes de acetona y se hizo reaccionar hasta un contenido

5 en NCO del 2,20 % en peso (teórico 1,92 % en peso) a 60 °C con agitación. A continuación tuvo lugar la neutralización mediante adición y agitación de 11,2 partes de trietilamina. La disolución transparente se introdujo con agitación en 515 partes de agua. A continuación se añadió una mezcla de 3,6 partes de etilendiamina y 30,0 partes de agua a la dispersión con agitación. Después de esto se separó por destilación la acetona a ligero vacío de la dispersión. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa, de curado por UV 10) de acuerdo con el ejemplo 2 en el documento EP-B 753 531 con un contenido en sólidos del 29,0 % en peso, un tamaño de partícula medio de 180 nm y un valor de pH de 7,7. El cromatograma de permeación en gel mostró un promedio en peso del peso molecular M_w de $8,40 \cdot 10^4$ g/mol.

Ensayos técnicos de aplicación

10 Tabla 1: Formulaciones

	Lacas transparentes [1], [2] y [3] [partes en peso]
Dispersión UV (adaptado al 40 % de cuerpos sólidos)	98,0
Agente humectante BYK® 3481	1,0
Irgacure® 5002	1,0
Total	100,0

Tabla 2: Condiciones de aplicación y de curado

	Laca transparente [1]	Laca transparente [2]	Laca transparente [3]
Sustrato	Vidrio	Bayfol ³	Makrofol ⁴
Aplicación mediante rasqueta	rasqueta de caja, 1 x 120 µm, película húmeda	rasqueta de alambre, 1 x 100 µm, película húmeda	rasqueta de alambre, 1 x 100 µm, película húmeda
Tiempo de ventilación	10 min, TA y 30 min, 50 °C	10 min, TA y 30 min, 50 °C	10 min, TA y 30 min, 50 °C
Curado	Hg ⁵	Hg ⁵	Hg ⁵

¹ Solución de un polidimetilsiloxano modificado con poliéter de la empresa BYK, Wesel, DE
² Una mezcla del 50 % en peso de 1-hidroxiclohexilfenilcetona y el 50 % en peso de benzofenona de la empresa Ciba, Lampertheim, DE
³ Lámina técnica compuesta por combinaciones de policarbonato y ABS de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE
⁴ Lámina técnica compuesta por policarbonato de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE
⁵ Instalación UV de la empresa Cefla, I (aproximadamente 80 W/cm, aproximadamente 1000 mJ/cm²)
 Después del curado por UV se almacenan los sustratos recubiertos durante 16 h a temperatura ambiente y a continuación se someten a los ensayos.

Tabla 3a: Datos para el ensayo técnico de aplicación

Ensayo técnico de aplicación	Ejemplo			
	1	3	4	5
Dureza al péndulo antes del curado por UV sobre vidrio, laca transparente [1]	25 s	24 s	46 s	28 s
Dureza al péndulo después del curado por UV sobre vidrio, laca transparente [1]	147 s	164 s	176 s	171 s
Resistencia al agua antes del curado por UV sobre Bayfol, laca transparente [2] ⁶	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.
Resistencia al agua después del curado por UV sobre Bayfol, laca transparente [2] ⁷	100 %	100 %	100 %	100 %
Resistencia al agua después del curado por UV Makrofol, laca transparente [3] ⁷	100 %	100 %	100 %	100 %
Resistencia a etanol, al 98 %, después del curado por UV sobre Bayfol, laca transparente [2] ⁷	100 %	100 %	100 %	100 %
Resistencia a etanol, al 98 %, después del curado por UV sobre Makrofol, laca transparente [3] ⁷	100 %	100 %	100 %	100 %

15

Tabla 3b: Datos para el ensayo técnico de aplicación

Ensayo técnico de aplicación	Ejemplo		
	8	9	10
Dureza al péndulo antes del curado por UV sobre vidrio, laca transparente [1]	pegado	65 s	15 s
Dureza al péndulo después del curado por UV sobre vidrio, laca transparente [1]	80 s	195 s	176 s
Resistencia al agua antes del curado por UV sobre Bayfol, laca transparente [2] ⁶	lechoso, blando	muy hinchado	blanco, blando
Resistencia al agua después del curado por UV sobre Bayfol, laca transparente [2] ⁷	100 %	100 %	100 %
Resistencia al agua después del curado por UV Makrofol, laca transparente [3] ⁷	100 %	100 %	80 %
Resistencia a etanol, al 98 %, después del curado por UV sobre Bayfol, laca transparente [2] ⁷	60 %	80 %	80 %
Resistencia a etanol, al 98 %, curado posterior por UV sobre Makrofol, laca transparente [3] ⁷	60 %	80 %	80 %
6 Las propiedades de resistencia se valora después de 5 minutos de carga mediante inspección visual. i.O. significa que no puede apreciarse ninguna variación óptica de la película en comparación con anteriormente. 7 Las propiedades de resistencia se valoran después de 16 horas de carga mediante inspección visual			

5 100 %: ningún daño visual y ningún reblandecimiento de película, 80 %: una ligera variación óptica visible, ningún reblandecimiento de película, 60 %: ningún daño visible, pero reblandecimiento de película, 40 %: daño ligero, visible y reblandecimiento de película, 20 %: daño claramente visible y reblandecimiento de película, 0 %: superficie destruida.

10 Los ejemplos de acuerdo con la invención 1-4 muestran después del secado y antes del curado por radiación UV superficies ya libres de pegajosidad, que resisten a una carga por agua. Los ejemplos de comparación 8-10 no son resistentes contra el agua, incluso cuando, tal como en el ejemplo 9, existe una dureza al péndulo muy alta.

REIVINDICACIONES

1. Sistemas de recubrimiento a base de dispersiones de poliuretano acuosas de curado por radiación, que contienen

I) poliuretanos, que pueden obtenerse a partir de

A) del 40 al 80 % en peso de un componente que contiene hidroxilo, que contiene

5 A1) del 10 al 80 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A) a (F) y (II), de uno o varios prepolímeros que contienen grupos hidroxilo, que se seleccionan del grupo que consiste en poliéster- o poliéter(met)acrilatos con un índice de OH en el intervalo de 5 a 300 mg de KOH/g de sustancia y que contienen grupos que reaccionan bajo la acción de radiación de alta energía con dobles enlaces etilénicamente insaturados con polimerización,

10 A2) del 0 al 50 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A) a (F) y (II), de uno o varios alcoholes monoméricos que contienen grupos (met)acrilato con un índice de OH en el intervalo de 35 a 1000 mg de KOH/g de sustancia

B) del 0,1 al 20 % en peso de uno o varios compuestos reactivos frente a grupos isocianato, que contienen grupos no iónicos, iónicos o que pueden formar grupos iónicos, que actúan de manera dispersante para la dispersión de poliuretano,

15 C) del 0,1 al 30 % en peso de un componente que contiene hidroxilo y/o que contiene amina, que contiene

C1) del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A) a (F) y (II), de compuestos monoméricos con funcionalidades hidroxilo y/o amino, con una funcionalidad de 3 a 6 y un peso molecular en el intervalo de 92 a 254 g/mol y/o

20 C2) del 0,1 al 20 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A) a (F) y (II), de poliésteres con funcionalidades hidroxilo y/o amino, polieterésteres y poliéteres C₂, C₃ y/o C₄ con una funcionalidad de 2,3 a 4,0 y un peso molecular en el intervalo de 238 a 4000 g/mol,

D) del 0 al 30 % en peso de compuestos con funcionalidad hidroxilo seleccionados del grupo de monoalcoholes y/o dioles, en cada caso con un peso molecular en el intervalo de 32 a 118 g/mol, poliésteres, policarbonatos, poliéteres C₂, C₃ y/o C₄, polieterésteres y policarbonatopoliésteres con una funcionalidad de 1,0 a 2,0, en cada caso con un peso molecular en el intervalo de 300 a 4000 g/mol,

25 E) del 0,1 al 10 % en peso de monoaminas, diaminas y/o aminoalcoholes difuncionales, con

F) del 10 al 50 % en peso de uno o varios poliisocianatos,

estando excluido el uso de poliepoxi(met)acrilatos en la síntesis de (I), y

30 II) del 0 al 40 % en peso de oligo(met)acrilatos, que se seleccionan del grupo del componente (A1) con una densidad de dobles enlaces superior a 2,0 moles de dobles enlaces/kg de sustancia y que reaccionan mediante la acción de radiación de alta energía con compuestos etilénicamente insaturados con polimerización, sumando los porcentajes de los componentes (A) a (F) y del componente (II) el 100 % en peso, y presentando la mezcla de (I) y (II) contenida en el sistema de recubrimiento un promedio en peso del peso molecular M_w superior a de 50000 a 3000000 g/mol.

35

2. Sistemas de recubrimiento a base de dispersiones de poliuretano acuosas de curado por radiación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** en el componente (C1) se usan trioles, tetroles, hexoles, triaminas y/o tetraaminas alifáticos o cicloalifáticos que contienen de 3 a 10 átomos de carbono.

3. Sistemas de recubrimiento a base de dispersiones de poliuretano acuosas de curado por radiación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** en el componente (C1) se usan glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol, di-trimetilopropano, di-pentaeritritol, sorbitol, glucosa, fructosa, dietilentriamina y/o trietilentetraamina.

4. Sistemas de recubrimiento a base de dispersiones de poliuretano acuosas de curado por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados por que** en el componente (C2) poliesteralcoholes, seleccionados del grupo de los productos de reacción de ácido adípico, ácido isoftálico y anhídrido de ácido ftálico con trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, hexanodiol, butanodiol, dietilenglicol, monoetilenglicol o neopentilglicol o mezclas de los dioles mencionados.

5. Sistemas de recubrimiento a base de dispersiones de poliuretano acuosas de curado por radiación de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizados por que** los poliesteralcoholes presentan un peso molecular de 300 a 4000 g/mol.

50

6. Sistemas de recubrimiento a base de dispersiones de poliuretano acuosas de curado por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados por que** como componente (C2) se usan polietilenglicoles, polipropilenglicoles y/o politetrahidrofuranos.

7. Sistemas de recubrimiento a base de dispersiones de poliuretano acuosas de curado por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados por que** la mezcla de (I) y (II) contenida en los mismos presenta un promedio en peso del peso molecular M_w de 100000 a 2000000 g/mol.
- 5 8. Sistemas de recubrimiento a base de dispersiones de poliuretano acuosas de curado por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados por que** están contenidos también al menos iniciador y dado el caso sustancias auxiliares y aditivos adicionales, que permiten un curado con radiación de alta energía.
9. Procedimiento para la producción de los sistemas de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 que comprende las siguientes etapas:
- 10 i) hacer reaccionar los componentes A) a D) con el componente F) para dar prepolímeros de poliuretano
ii) añadir el componente II
iii) dispersar la mezcla obtenida después de la etapa ii) en agua para dar una dispersión de poliuretano acuosa, en donde antes, durante o después de añadir el componente II, o antes, durante o después de dispersar tiene lugar la neutralización al menos parcial de los grupos (potencialmente) iónicos dado el caso introducidos con el componente B) y
- 15 en donde, en cualquier instante después de la etapa i) tiene lugar posiblemente, una reacción de los prepolímeros de poliuretano con el componente E.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** la reacción de los grupos isocianato aún libres de los prepolímeros de poliuretano con el componente (E) tiene lugar hasta del 80 al 110 %.
- 20 11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizado por que** la diferencia entre el contenido en NCO al final de la etapa i) y el contenido en NCO teóricamente alcanzable se encuentra en de +2,0 a -1,0 % en peso.
12. Uso de los sistemas de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de adhesivos o lacas.
13. Adhesivos o lacas que contienen un sistema de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 25 14. Sustratos recubiertos con una laca que puede obtenerse con el uso de un sistema de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.
15. Uso de los sistemas de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en mezclas de aglutinante para la producción de sistemas de doble curado.