

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 506 866**

51 Int. Cl.:

**C08G 2/00** (2006.01)

**C08G 61/00** (2006.01)

**C08G 83/00** (2006.01)

**C08G 85/00** (2006.01)

**C08F 20/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2011 E 11717679 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 2569344**

54 Título: **Preparación y uso de polímeros ramificados que presentan grupos hidroxilo y grupos acrilato**

30 Prioridad:

**10.05.2010 EP 10162436**

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

**13.10.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KLOK, HARM-ANTON;  
JI, SANHAO y  
BRUCHMANN, BERND**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 506 866 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

Preparación y uso de polímeros ramificados que presentan grupos hidroxilo y grupos acrilato

La presente invención se refiere a polímeros ramificados que presentan grupos hidroxilo y grupos acrilato, a procedimientos para su preparación y a su uso.

5 Los polímeros ramificados que presentan grupos hidroxilo y grupos acrilato de acuerdo con la invención pueden prepararse preferentemente por medio de la denominada reacción de Baylis-Hillman, en la que se hacen reaccionar entre sí acrilatos y compuestos de carbonilo, preferentemente aldehídos.

10 El documento US 5.380.901 describe la reacción de acrilatos con para-formaldehído con la formación de diacrilatos unidos por puente de éter, la reacción de diacrilatos con formaldehído para dar acrilatos de di-( $\alpha$ -(1'-hidroxialquilo)) así como el posible uso de tales monómeros en por ejemplo revestimientos. Como curado se describe polimerización en masa.

15 El documento WO 2005/57286 (corresponde al documento US 2007/135556) describe la reacción de acrilatos con formaldehído para la introducción adicional de grupos metilol en una molécula existente. En particular se describe la reacción de acrilatos monofuncionales con compuestos de carbonilo monofuncionales, acrilatos polifuncionales con compuestos de carbonilo monofuncionales y acrilatos monofuncionales con compuestos de carbonilo polifuncionales. Los aldehídos usados como compuestos de carbonilo polifuncionales pueden contener entre otras cosas heteroátomos en la cadena de alqueno de unión.

20 P. Venkitasubramanian, E. C. Hagberg y P. D. Bloom, Polymer Preprints 2008, 49 (1), 914 a 915 y el documento US 2009/0018300 describen la preparación de polímeros de base biológica a base de un monómero que presenta un grupo aldehído y un grupo acrilato, a partir de la reacción de 5-hidroximetilfurfural y cloruro de acrilóilo o éster metílico del ácido acrílico. Este monómero se polimeriza por medio de la reacción Baylis-Hillman.

25 El documento US 2009/0018300 da a conocer en los "ejemplos sólo proféticos" 19 a 23 la hipotética preparación de polímero lineal mediante una reacción de Baylis-Hillman a base de diformilfurano y un diacrilato basado en furano o isosorbitol. Dado que estos ejemplos hipotéticos se preparan basándose en materiales biológicos renovables, puede esperarse también para los hipotéticos productos una biodegradabilidad, o sea estabilidad reducida. Además, los monómeros de los "ejemplos proféticos" no están técnicamente disponibles y su preparación es costosa.

No se mencionan los polímeros ramificados.

Por la solicitud internacional WO 2011/006947 se conoce preparar polímeros lineales que presentan grupos hidroxilo y grupos acrilato, haciendo reaccionar entre sí compuestos de dicarbonilo y compuestos de diacrilato.

30 No se mencionan los polímeros ramificados.

35 El objetivo de la presente invención era por tanto desarrollar nuevos polímeros que presentan grupos hidroxilo y grupos acrilato que puedan usarse o bien como tales o como componentes para sistemas que pueden polimerizarse por radicales, preferentemente que pueden curarse por radiación, para sistemas que pueden curarse por medio de poliadición o policondensación o para sistemas que pueden curarse por radicales, preferentemente por radiación y que pueden curarse por medio de poliadición o policondensación, los denominados sistemas de curado múltiple, preferentemente curado dual. Los polímeros deben poder esperar una estabilidad mejorada que los polímeros lineales conocidos en el estado de la técnica, que pueden prepararse mediante una reacción de Baylis-Hillman.

40 El objetivo se consigue mediante polímeros ramificados que presentan grupos hidroxilo y grupos acrilato (S), que pueden obtenerse mediante reacción al menos de un compuesto de carbonilo (A) seleccionado del grupo constituido por

- compuestos de carbonilo (Ax) con más de dos grupos carbonilo y,  
- compuestos de dicarbonilo (A2) con exactamente dos grupos carbonilo, en el que los grupos carbonilo tanto en (A2) como en (Ax) respectivamente se seleccionan independientemente entre sí del grupo constituido por

45 - - grupos aldehídos y  
- - grupos ceto

y

al menos un compuesto de acrilato (B), seleccionado del grupo constituido por

- compuestos de acrilato (By) con más de dos grupos acrilato y  
- compuestos de diacrilato (B2),

50 con la condición de que la funcionalidad promedio de los compuestos que contienen grupos carbonilo (A) y/o la funcionalidad promedio de los compuestos que contienen grupos acrilato (B) asciende a más de 2.

La funcionalidad promedio de los compuestos con los respectivos grupos funcionales se define a este respecto como la suma de las fracciones molares de los respectivos compuestos multiplicada por su respectiva funcionalidad.

Si se usa por ejemplo una mezcla de 0,6 mol de un diacrilato con 0,3 mol de triacrilato y 0,1 mol de un tetraacrilato, entonces se obtiene como resultado la funcionalidad promedio como  $0,6 \times 2 + 0,3 \times 3 + 0,1 \times 4 = 2,5$ .

5 La reacción de Baylis-Hillman incluye la condensación de un alqueno pobre en electrones y de un aldehído, catalizada por ejemplo por una amina terciaria o fosfina. El aducto de Baylis-Hillman, un derivado de  $\alpha$ -metileno- $\beta$ -hidroxicarbonilo, es una subestructura interesante e importante, que aparece con frecuencia en productos naturales y sintéticos de interés biológico y médico. La reacción de Baylis-Hillman típica usa aminas terciarias nucleófilas y no impedidas como catalizadores, tales como por ejemplo 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO).

10 Los sistemas que pueden curarse por radicales son composiciones que pueden polimerizarse, que pueden curarse por medio de polimerización iniciada por radicales. Una iniciación de este tipo puede realizarse por ejemplo a través de peróxidos, compuestos azoicos u oxígeno.

15 Los ejemplos de iniciadores que pueden activarse térmicamente son por ejemplo peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoilo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, percarbonato de di-iso-propilo, peroctoato de terc-butilo o benzopinacol, peróxido de di-t-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de dicumilo, perbenzoato de terc-butilo, azobis-iso-butironitrilo, pinacoles sililados, que pueden obtenerse comercialmente por ejemplo con el nombre comercial ADDID 600 de la empresa Wacker o amina-N-óxidos que contienen grupos hidroxilo, tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo etc.

20 Otros ejemplos de iniciadores adecuados se han descrito en "Polymer Handbook", 2ª edición, Wiley & Sons, Nueva York.

25 El curado por radiación en el sentido de este documento se define como la polimerización de compuestos que pueden polimerizarse como consecuencia de una radiación electromagnética y/o corpuscular, preferentemente luz UV en el intervalo de longitudes de onda de  $\lambda=200$  nm a 700 nm, sin embargo también radiación IR o NIR y/o radiación electrónica en el intervalo de 150 keV a 300 keV y de manera especialmente preferente con una dosis de radiación de al menos 80, preferentemente de 80 mJ/cm<sup>2</sup> a 3000 mJ/cm<sup>2</sup>.

30 Con el término "curado dual" o "curado múltiple" se designa en el contexto de este documento un proceso de curado que se realiza por medio de dos o más de dos mecanismos y concretamente por ejemplo seleccionado de curado por radiación, por humedad, químicamente, oxidativamente y/o térmicamente, preferentemente seleccionado de curado por radiación, por humedad, químicamente y/o térmicamente, de manera especialmente preferente seleccionado de curado por radiación, químicamente y/o térmicamente y de manera muy especialmente preferente curado por radiación y químicamente.

35 La poliadición en el sentido de este documento se define como la polimerización de compuestos que pueden polimerizarse sin división de moléculas más pequeñas como consecuencia de una reacción de por ejemplo grupos hidroxilo (-OH), grupos mercapto (-SH), grupos carboxilo (-COOH) o grupos amino (-NRH), preferentemente grupos hidroxilo o carboxilo, de manera especialmente preferente grupos hidroxilo, con grupos reactivos con respecto a grupos hidroxilo, mercapto, carboxilo o amino, por ejemplo isocianatos, isocianatos taponados, epóxidos, carbonatos cíclicos o aminoplásticos, preferentemente isocianatos, epóxidos o aminoplásticos, de manera especialmente preferente isocianatos o epóxidos y de manera muy especialmente preferente isocianatos.

40 Además esta comprendida con ello también la reacción de dobles enlaces con compuestos que contienen grupos que pueden añadirse a los dobles enlaces, concretamente se menciona la adición de Michael. Pueden mencionarse en este caso especialmente grupos amino primarios o secundarios.

45 La policondensación en el sentido de este documento se define como la polimerización de compuestos que pueden polimerizarse con división de moléculas más pequeñas como consecuencia de una reacción de por ejemplo grupos hidroxilo (-OH), grupos mercapto (-SH) o grupos amino (-NRH) con grupos reactivos con respecto a grupos hidroxilo, mercapto o amino, por ejemplo ácidos carboxílicos o sus derivados, ácidos sulfónicos o sus derivados, carbonatos, preferentemente ácidos carboxílicos y sus derivados o carbonatos, de manera especialmente preferente ácidos carboxílicos, haluros de ácidos carboxílicos y anhídridos de ácidos carboxílicos.

50 Para la preparación de los polímeros ramificados de acuerdo con la invención (S) es necesario que se haga reaccionar entre sí al menos uno más de compuesto de carbonilo difuncional (Ax) y/o al menos uno más de compuesto de acrilato difuncional (By).

Opcionalmente puede hacerse reaccionar adicionalmente al menos un compuesto de carbonilo difuncional (A2) y/o al menos un compuesto de acrilato difuncional (B2).

Las siguientes posibilidades de reacción conducen a los polímeros de acuerdo con la invención (S):

- 1) al menos un compuesto (Ax) y al menos un compuesto (By),
- 2) al menos un compuesto (Ax) y al menos un compuesto (B2),
- 3) al menos un compuesto (A2) y al menos un compuesto (By),
- 4) al menos un compuesto (Ax) y al menos un compuesto (By) y al menos un compuesto (A2),
- 5 - 5) al menos un compuesto (Ax) y al menos un compuesto (By) y al menos un compuesto (B2),
- 6) al menos un compuesto (Ax) y al menos un compuesto (B2) y al menos un compuesto (A2),
- 7) al menos un compuesto (By) y al menos un compuesto (A2) y al menos un compuesto (B2),
- 8) al menos un compuesto (Ax) y al menos un compuesto (By) y al menos un compuesto (A2),
- 10 - 9) al menos un compuesto (Ax) y al menos un compuesto (By) y al menos un compuesto (A2) y al menos un compuesto (B2).

Entre éstas se prefieren las posibilidades de reacción 3) y 7), se prefiere especialmente la posibilidad de reacción 7), en la que se hacen reaccionar entre sí al menos un compuesto (By) y al menos un compuesto (A2) y al menos un compuesto (B2).

- 15 El al menos un compuesto de carbonilo (Ax) con más de dos grupos carbonilo presenta en promedio estadístico más de dos grupos carbonilo, preferentemente al menos 3, de manera especialmente preferente de 3 a 6, de manera muy especialmente preferente de 3 a 5, en particular de 3 a 4 y especialmente 3.

A este respecto puede tratarse de al menos uno, por ejemplo de uno a cuatro, preferentemente de uno a tres, de manera especialmente preferente de uno a dos y de manera muy especialmente preferente exactamente un compuesto (Ax).

- 20 En éste, los grupos carbonilo se seleccionan del grupo constituido por

- - grupos aldehídos y
- - grupos ceto,

preferentemente se trata o bien de cetonas más que difuncionales o de aldehídos más que difuncionales, de manera especialmente preferente de compuestos que presentan exclusivamente grupos aldehídos.

- 25 Estos grupos funcionales pueden estar unidos entre sí a este respecto de manera discrecional, por ejemplo mediante grupos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos o heteroaromáticos o combinaciones de los mismos, preferentemente mediante grupos aromáticos o alifáticos.

- 30 Los compuestos (Ax) preferentes son por ejemplo compuestos aromáticos sustituidos con tres grupos aldehídos, tales como 1,2,3-, 1,2,4- o 1,3,5-bencenotrialdehído, 2,4,6-piridinotrialdehído, o productos de hidroformilación de alcanopolienos con un índice correspondiente de dobles enlaces C=C, preferentemente alcanotrienos. El número promedio de los grupos aldehídos en la mezcla puede controlarse mediante el número de los dobles enlaces C=C y la hidroformilación. Los productos de este tipo se han descrito por ejemplo en el documento WO 98/28252, allí especialmente desde la página 3, línea 36 hasta la página 11, línea 44 así como los ejemplos 1 a 9 descritos en el mismo.

- 35 Un compuesto (Ax) especialmente preferente es 1,3,5-bencenotrialdehído.

Como sustancias de partida para la reacción se usan opcionalmente al menos uno, por ejemplo de uno a cuatro, preferentemente de uno a tres, de manera especialmente preferente de uno a dos y de manera muy especialmente preferente exactamente un compuesto de carbonilo difuncional (A2) con la condición anterior.

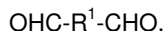
- 40 Los grupos reactivos del compuesto de dicarbonilo (A2) con exactamente dos grupos carbonilo se seleccionan del grupo constituido por

- - grupos aldehídos (A2a) y
- - grupos ceto (A2b).

Entre los compuestos (A2) se prefieren dicetonas y dialdehídos, de manera especialmente preferente en caso del compuesto (A2) se trata de un dialdehído.

- 45 Preferentemente, en el compuesto (A2) están unidos entre sí los dos grupos carbonilo mediante un resto de hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático.

Preferentemente, en caso de los dialdehídos como compuestos (A2) se trata de compuestos de fórmula



en la que

5  $R^1$  significa un resto de hidrocarburo con dos enlaces heteroaromático o alifático, cicloalifático o aromático o un enlace sencillo.

10  $R^1$  significa preferentemente arileno  $C_6-C_{12}$ , cicloalquileno  $C_3-C_{12}$ , alquileno  $C_1-C_{20}$  o heteroarileno no sustituido o sustituido con halógeno, alquilo  $C_1-C_8$ , alquenilo  $C_2-C_8$ , carboxilo, carboxi-alquilo  $C_1-C_8$ , acilo  $C_1-C_{20}$ , alcoxilo  $C_1-C_8$ , arilo  $C_6-C_{12}$ , o un enlace sencillo. De manera especialmente preferente se trata de arileno  $C_6-C_{12}$ , cicloalquileno  $C_3-C_{12}$ , alquileno  $C_1-C_{20}$  no sustituido o un enlace sencillo. De manera muy especialmente preferente se trata de arileno  $C_6-C_{12}$ , alquileno  $C_2-C_{20}$  no sustituido o un enlace sencillo.

En esto, alquileno  $C_1-C_{20}$  significa alquileno lineal o ramificado, por ejemplo metileno, 1,2-etileno, 1,2- o 1,3-propileno, 1,2-, 1,3- o 1,4-butileno, 1,1-dimetil-1,2-etileno, 1,2-dimetil-1,2-etileno, 1,5-pentileno, 1,6-hexileno, 1,8-octileno, 1,10-decileno o 1,20-eicosileno.

Cicloalquileno  $C_3-C_{12}$  por ejemplo ciclopropileno, ciclopentileno, ciclohexileno, ciclooctileno o ciclododecileno.

15 Arileno  $C_6-C_{12}$  significa por ejemplo fenileno, naftileno o bifenileno.

Heteroarileno significa por ejemplo un resto con dos enlaces que se produce mediante abstracción conceptual de dos átomos de hidrógeno de un anillo aromático preferentemente de cinco o seis miembros que contiene al menos un átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno y/o átomo de azufre, de manera especialmente preferente seleccionado del grupo constituido por tiofeno, furano, pirrol y piridina.

20 Los restos  $R^1$  preferentes son un enlace sencillo, metileno, 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,2-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno, 1,6-hexileno, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 2,3-toluileno, 2,4-toluileno, 2,6-toluileno, 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno y 1,4-ciclohexileno.

Los restos  $R^1$  especialmente preferentes son un enlace sencillo, 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,3-fenileno y 1,4-fenileno.

25 Los compuestos (A2) preferentes son glioxal, succinaldehído, glutaraldehído, capronaldehído, furan-2,5-dialdehído, pirrol-2,5-dialdehído, piridin-2,6-dialdehído, ftalaldehído, isoftalaldehído y tereftalaldehído, prefiriéndose especialmente glioxal, succinaldehído, glutaraldehído, isoftalaldehído y tereftalaldehído.

30 El al menos un compuesto de acrilato (By) con más de dos grupos acrilato presenta en promedio estadístico más de dos grupos acrilato, preferentemente al menos 3, de manera especialmente preferente de 3 a 8, de manera muy especialmente preferente de 3 a 6, en particular de 3 a 4 y especialmente 3.

A este respecto puede tratarse de al menos uno, por ejemplo de uno a cuatro, preferentemente de uno a tres, de manera especialmente preferente de uno a dos y de manera muy especialmente preferente exactamente un compuesto (By).

35 En el caso de los compuestos de acrilato (By) puede tratarse por ejemplo de ésteres de ácido acrílico de polialcoholes, tales como polioles, polieteroles, poliesteroles o poliacrilatopolioles, con la correspondiente funcionalidad. Por consiguiente, los compuestos (By) adecuados pueden ser acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéster, polioliacrilatos acrilados o acrilatos de uretano con la funcionalidad deseada mayor de 2.

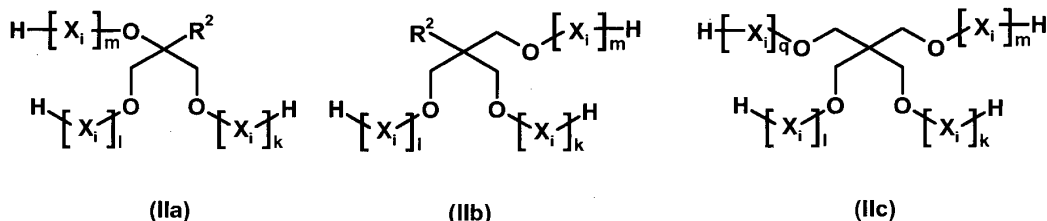
40 Preferentemente, en el caso de los compuestos de acrilato (By) se trata de ésteres de ácido acrílico de polioles con una funcionalidad mayor de 2, pudiéndose tratar en el caso de los polioles preferentemente de alcanopolioles opcionalmente alcoxilados.

Los óxidos de alquileno adecuados para una alcoxilación de este tipo son por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de n-butileno, óxido de iso-butileno, viniloxirano y/u óxido de estireno.

45 La cadena de óxido de alquileno puede estar compuesta preferentemente de unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. Una cadena de este tipo puede componerse de una especie de un óxido de alquileno o de una mezcla de óxidos de alquileno. Si se usa una mezcla, las distintas unidades de óxido de alquileno pueden encontrarse estadísticamente o como bloque o bloques de especies individuales. Como óxido de alquileno se prefiere óxido de etileno, óxido de propileno o una mezcla de los mismos, se prefiere especialmente o bien óxido de etileno u óxido de propileno y de manera muy especialmente preferente óxido de etileno.

50 El número de las unidades de óxido de alquileno en la cadena asciende por ejemplo a de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10, de manera especialmente preferente 1 - 5 y en particular 1 - 3 y de manera excepcionalmente preferente 1, con respecto a los respectivos grupos hidroxilo del polialcohol.

Se prefieren especialmente polioles alcoxilados opcionalmente de fórmulas (IIa) a (IIc),



en las que

R<sup>2</sup> hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>,

5 k, l, m, q independientemente entre sí representan en cada caso un número entero de 0 a 10, preferentemente de 0 a 5, de manera especialmente preferente de 0 a 3, de manera muy especialmente preferente representa de 0 a 2, en particular representa 0 ó 1 y especialmente representa 0 y

10 cada Xi para i = 1 a k, 1 a l, 1 a m y 1 a q independientemente entre sí puede seleccionarse del grupo -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CHVin-O-, -CHVin-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CHPh-O- y -CHPh-CH<sub>2</sub>-O-, preferentemente del grupo -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O- y -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-, y de manera especialmente preferente -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, en el que Ph representa fenilo y Vin representa vinilo.

15 Preferentemente, a este respecto se trata de acrilatos de glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano o pentaeritritol etoxilados, propoxilados o de manera mixta etoxilados y propoxilados y en particular exclusivamente etoxilados o especialmente no alcoxilados de una a veinte veces y de manera especialmente preferente de tres a diez veces.

Además otros compuestos (By) concebibles son tetraacrilato de di-trimetilolpropano y hexaacrilato de di-pentaeritritol o acrilatos a base de sorbitol.

Los compuestos (By) preferentes son triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol, triacrilato de glicerina y triacrilato de trimetilolpropano, glicerina o pentaeritritol etoxilados de una a veinte veces.

20 Los compuestos especialmente preferentes son triacrilato de trimetilolpropano y tetraacrilato de pentaeritritol.

Como materia prima adicional pueden usarse opcionalmente al menos uno, por ejemplo de uno a cuatro, preferentemente de uno a tres, de manera especialmente preferente de uno a dos y de manera muy especialmente preferente exactamente un acrilato difuncional (B2).

25 En el caso del compuesto de diacrilato (B2) se trata de acrilatos difuncionales discrecionales, preferentemente de diacrilatos de alcanodiolos o cicloalcanodiolos así como polialquilenglicoles inferiores, preferentemente polietilenglicoles o polipropilenglicoles, o (aunque menos preferente) acrilamidas difuncionales de diaminas, preferentemente de diaminas lineales o ramificadas alifáticas o cicloalifáticas.

30 Preferentemente, en el caso de los compuestos (B2) se trata de aquéllos con un peso molecular inferior a 400 g/mol, de manera especialmente preferente de compuestos estructuralmente unitarios, es decir aquéllos que no presentan distribución de peso molecular.

En el caso de los alcanodiolos puede tratarse preferentemente de etilenglicol, 2,2-dimetil-1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,4-diétiloctano-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 2-etil-1,3-propanodiol o 2-metil-1,3-propanodiol.

35 En el caso de los cicloalcanodiolos puede tratarse preferentemente de 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol.

En el caso de los polialquilenglicoles puede tratarse preferentemente de polietilenglicoles, polipropilenglicoles, poli-THF o poli-1,3-propanodiol. Se prefieren especialmente polietilenglicoles o polipropilenglicoles como mezcla de los isómeros. Entre los polialquilenglicoles se prefieren de dímeros a pentámeros.

40 En el caso de las diaminas se trata preferentemente de diaminas lineales o ramificadas alifáticas o cicloalifáticas primarias y/o secundarias, tales como por ejemplo 1,2-diaminoetano, 1,2- o 1,3-diaminopropano; 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminododecano, 1,12-diaminododecano o piperazina.

45 Los diacrilatos (B2) especialmente preferentes son diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propanodiol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, N,N'-bisacriloil-1,2-diaminoetano, N,N'-bisacriloil-1,6-diaminohexano o N,N'-bisacriloil-piperazina.

Los compuestos muy especialmente preferentes son diacrilato de 1,6-hexanodiol y diacrilato de dipropilenglicol.

La realización de la reacción de Baylis-Hillman se conoce en sí por el experto y es objeto de varios resúmenes bibliográficos.

La reacción puede realizarse a una temperatura entre 0 °C y 100 °C, preferentemente de 20 °C a 80 °C y de manera especialmente preferentemente de 25 °C a 60 °C.

5 Para llevar a reacción cetonas puede ser necesario aplicar alta presión.

10 Como catalizador para la reacción se usa en la mayoría de los casos un amina terciaria o fosfina, por ejemplo trimetilamina, trietilamina, tri-n-butilamina, etil-di-iso-propilamina, metil-di-iso-propilamina, N-metilmorfolina, N-metilpiperidina, trietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, 4-dimetilaminopiridina, diazabicyclooctano, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-non-5-eno (DBN), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-eno (DBU), pirrocolina, quinuclidina, quinidina, trimetilfosfina, trietilfosfina, tri-n-butilfosfina, dimetilfenilfosfina y preferentemente 1,4-diaza-bicyclo[2,2,2]octano (DABCO). El catalizador se usa por regla general en cantidades del 1 % en mol al 100 % en mol con respecto a grupos acrílico, preferentemente del 2-50 % en mol, de manera especialmente preferente del 3-40 % en mol y de manera muy especialmente preferente del 5-30 % en mol.

15 La estequiometría entre monómeros que contienen grupos acrilato, en total contenidos en los compuestos (Ax) y opcionalmente (A2), y monómeros que contienen grupos carbonilo, en total contenidos en los compuestos (By) y opcionalmente (B2), asciende por regla general en moles a 1 : 0,05 - 1,5, preferentemente 1 : 0,1 - 1,3, de manera especialmente preferente 1 : 0,2 - 1,0 y de manera muy especialmente preferente 1 : 0,4 - 1,0.

20 La proporción molar de más de compuestos difuncionales (Ax) y (By) en total con respecto a la suma de los compuestos difuncionales (A2) y (B2) asciende por regla general a de 1 : 0 - 5, preferentemente de 1 : 0,1 a 4, de manera especialmente preferente de 1 : 0,25 a 3, de manera muy especialmente preferente de 1 : 0,5 a 2 y en particular de 1 : 0,8 - 1,5.

Los polímeros que pueden obtenerse de acuerdo con la invención se caracterizan en comparación con los polímeros que pueden obtenerse por el estado de la técnica por que éstos están ramificados, mientras que según los procedimientos del estado de la técnica se obtienen únicamente polímeros lineales.

25 Esto tiene como consecuencia que puede conseguirse una densidad de reticulación superior y por consiguiente los revestimientos obtenidos con los polímeros de acuerdo con la invención presentan una dureza y/o resistencia al rayado más alta.

El grado de ramificación (*Degree of Branching*, DB) de un polímero se calcula tal como se da a conocer en H. Frey *et al.*, Acta Polym. 1997, 48, 30-35, véase allí la fórmula (1).

30 De acuerdo con la fórmula (1) de Frey *et al.*, el grado de ramificación se define como

$$DB [\%] = (D + T) / (D + L + T), \text{ multiplicado por } 100$$

en el que

D, T y L son respectivamente las proporciones de unidades monoméricas de ramificación, terminales o introducidas de manera lineal en el polímero.

35 Los polímeros que pueden obtenerse de acuerdo con la invención presentan por regla general un grado de ramificación de al menos un 5 %, preferentemente de al menos un 10 %, de manera especialmente preferente de al menos un 15 %, de manera muy especialmente preferente de al menos un 20 % y en particular de al menos un 25 %.

El grado de ramificación puede determinarse por ejemplo por análisis de RMN a base de sustancias modelo.

40 Un polímero que puede obtenerse de acuerdo con la invención con una estructura idealmente ramificada sin proporciones lineales presenta un grado de ramificación del 100 %; preferentemente los polímeros de acuerdo con la invención pueden obtenerse como polímeros ramificados o altamente ramificados con un grado de ramificación de hasta el 99,9 %, de manera especialmente preferente de hasta el 99 %, de manera muy especialmente preferente de hasta el 98 % y en particular de hasta el 95 %.

45 Como disolvente para la reacción de Baylis-Hillman pueden usarse preferentemente agua, éter de petróleo, ligroína, tolueno, benceno, xileno, tetrahidrofurano (THF), dietiléter, dioxano, un metacrilato o sin embargo también el acrilato usado para la reacción. La reacción puede realizarse también en ausencia de un disolvente.

50 Si se usa un metacrilato o el acrilato que participa en la reacción (a continuación designado como (met)acrilato) como disolvente, entonces la mezcla de reacción producida que contiene tanto el (met)acrilato usado como el polímero de acuerdo con la invención puede purificarse o puede usarse sin separación del (met)acrilato como tal, actuando el (met)acrilato entonces como diluyente reactivo o (met)acrilato multifuncional (véase a continuación).

Puede prescindirse de una purificación de la mezcla de reacción, lógicamente puede purificarse la mezcla naturalmente también mediante destilación, destilación estabilizadora, lavado ácido, alcalino o neutro, filtración, mediante tratamiento con intercambiadores iónicos o similares.

5 Los polímeros de acuerdo con la invención presentan por regla general un peso molecular promediado en número Mn de 312 a 20000, preferentemente de 400 a 10000 y de manera especialmente preferente de 500 a 5000 g/mol y un peso molecular promedio en peso Mw de 312 a 50000, preferentemente de 400 a 30000 y de manera especialmente preferente de 500 a 20000. Los pesos moleculares pueden determinarse en oligómeros mediante determinación del grado de polimerización y posterior cálculo del peso molecular a partir de los pesos individuales de los monómeros o en polímeros mediante cromatografía de permeación en gel con un patrón polimérico adecuado y tetrahidrofurano o dimetilformamida como eluyente.

10 Los polímeros de acuerdo con la invención son por regla general de incoloros a coloreados con color ámbar y se disuelven bien en disolventes, tales como metanol, etanol, dimetilformamida, dimetilacetamida, éster de ácido acético, acetato de butilo, tetrahidrofurano, acetona, 2-butanona o tolueno.

15 Representa una ventaja de los polímeros (S) de acuerdo con la invención que son más estables que los polímeros propuestos en el estado de la técnica a base de diformilfurano y un diacrilato basado en furano o isosorbitol. Debido a que los polímeros de acuerdo con la invención presentan un resto de hidrocarburo, éstos son a diferencia de estos polímeros menos propensos a la descomposición biológica y por consiguiente son más estables, además debido a ello también más estables en agua. Además, éstos muestran con respecto al sistema de furano rico en electrones una solidez a la luz mejorada, dado que en el caso de los monómeros aromáticos tienen una estructura menos rica en electrones o en el caso de los monómeros alifáticos y cicloalifáticos (A2) tienen una estructura estable frente a la irradiación de luz.

20 Otra ventaja esencial de la invención es además la posibilidad del uso de los más diversos monómeros (Ax, A2) y (By, B2). Mediante esta síntesis variable pueden ajustarse de manera muy precisa el peso molecular, la polaridad, la reactividad y la compatibilidad de los polímeros con respecto a las propiedades del sistema deseadas del producto final.

25 Además, los monómeros (Ax, A2) y (By, B2) pueden disponerse técnicamente y por consiguiente los polímeros (S) pueden prepararse fácilmente.

30 En una forma de realización preferente se usan de manera subestequiométrica los compuestos de carbonilo en la proporción con respecto a los compuestos que presentan grupos acrilato, de modo que se obtienen mezclas de reacción que contienen el producto de Baylis-Hillman en mezcla con el acrilato usado. Las mezclas de este tipo pueden usarse ventajosamente en masas de revestimiento para el curado por radiación y/o el curado *dual-cure*.

Para el uso en el curado por radiación pueden mezclarse los polímeros (S) de acuerdo con la invención con al menos un fotoiniciador (P). En la mayoría de los casos son suficientes cantidades del 0,1 % al 10 % en peso de fotoiniciador, preferentemente del 0,2 % al 5 % en peso.

35 Como fotoiniciadores (P) pueden usarse fotoiniciadores conocidos por el experto. Se tienen en consideración aquéllos fotoiniciadores que pueden activarse con luz UV, tal como se describen en el documento WO 2006/005491 A1, de página 21, fila 18 a página 22, fila 2 (corresponde al documento US 2006/0009589 A1, párrafo [0150]), lo que es con ello por referencia parte constituyente de la presente divulgación. Lógicamente es también posible usar fotoiniciadores que pueden activarse con radiación IR. En el caso de éstos se trata frecuentemente de una combinación de al menos un colorante sensibilizador, en particular colorantes de cianina, xantilio o tiazina, con al menos un co-iniciador, por ejemplo sales de boranato, sales de sulfonio, sales de yodonio, sulfonas, peróxidos, piridina-N-óxidos o halometiltriazinas.

45 Los polímeros de acuerdo con la invención pueden mezclarse además en una forma de realización preferente con al menos un diluyente reactivo y/o al menos un compuesto multifuncional, que puede polimerizarse y/u otros aditivos típicos de laca para obtener masas de revestimiento que pueden curarse por radiación.

50 Los diluyentes reactivos son por ejemplo ésteres del ácido (met)acrílico con alcoholes que presentan de 1 a 20 átomos de C, por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, compuestos vinilaromáticos, por ejemplo estireno, divinilbenceno, nitrilos  $\alpha,\beta$ -insaturados, por ejemplo acrilonitrilo, metacrilonitrilo, aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados, por ejemplo acroleína, metacroleína, éster vinílico, por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, compuestos halogenados etilénicamente insaturados, por ejemplo cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, compuestos insaturados conjugados, por ejemplo butadieno, isopreno, cloropreno, compuestos monoinsaturados, por ejemplo etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, iso-buteno, compuestos cíclicos monoinsaturados, por ejemplo ciclopenteno, ciclohexeno, ciclododeceno, N-vinilformamida, ácido alilacético, ácido vinilacético, ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos de C así como sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio solubles en agua tales como por ejemplo: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetilacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido metilénmalónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido mesacónico y ácido itacónico, ácido maleico, N-vinilpirrolidona, N-vinil-lactamas,



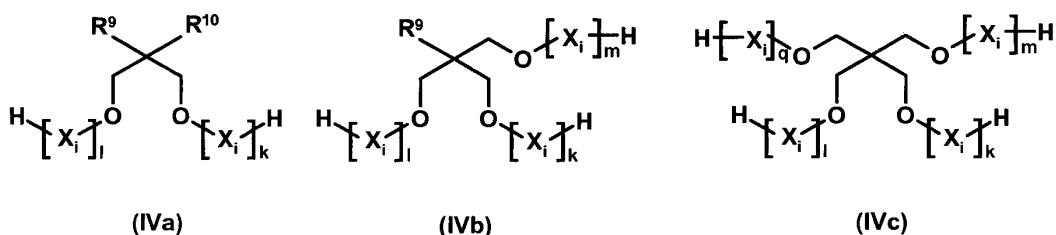
tales como por ejemplo N-vinil-caprolactama, amidas de ácido N-vinil-N-alkil-carboxílico o amidas de ácido N-vinil-carboxílico, tales como por ejemplo N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilformamida y N-vinil-N-metilacetamida o éter vinílico, por ejemplo metilviniléter, etilviniléter, n-propilviniléter, iso-propilviniléter, n-butilviniléter, sec-butilviniléter, iso-butilviniléter, terc-butilviniléter, 4-hidroxibutilviniléter, así como mezclas de los mismos.

5 El término “(met)acrilo” representa en este documento como término colectivo “metacrilo” y “acrilo”.

Los compuestos multifuncionales, que pueden polimerizarse son preferentemente (met)acrilatos multifuncionales que llevan al menos 2, preferentemente 3 - 10, de manera especialmente preferente 3 - 6, de manera muy especialmente preferente 3 - 4 y en particular 3 grupos (met)acrilato, preferentemente grupos acrilato. Éstos pueden ser por ejemplo ésteres del ácido (met)acrílico con correspondientemente polialcoholes al menos bivalentes.

10 Los polialcoholes de este tipo son por ejemplo polioles al menos bivalentes, polieteroles o poliesteroles o poliacrilatopolioles con una funcionalidad OH promedio de al menos 2, preferentemente de 3 a 10.

Los polialcoholes al menos bivalentes son por ejemplo polialcoholes alcoxilados al menos bivalentes de fórmulas (IVa) a (IVc),



15 en la que  
 $R^9$  y  $R^{10}$  independientemente entre sí hidrógeno o alquilo  $C_1$ - $C_{18}$ ,  
 $k$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $q$  independientemente entre sí representan en cada caso un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5 y de manera especialmente preferente de 1 a 3 y  
 cada  $X_i$  para  $i = 1$  a  $k$ ,  $1$  a  $l$ ,  $1$  a  $m$  y  $1$  a  $q$  independientemente entre sí puede seleccionarse del grupo  $-CH_2-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$ ,  $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-CHVin-O-$ ,  $-CHVin-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-CHPh-O-$  y  $-CHPh-CH_2-O-$ , preferentemente del grupo  $-CH_2-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-O-$  y  $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ , y de manera especialmente preferente  $-CH_2-CH_2-O-$ ,  
 20 en el que Ph representa fenilo y Vin representa vinilo.

25 Preferentemente a este respecto se trata de acrilatos de neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiletoleto o pentaeritritol etoxilados, propoxilados o de manera mixta etoxilados y propoxilados y en particular exclusivamente etoxilados de una a veinte veces y de manera especialmente preferente de tres a diez veces.

Los compuestos (IV) preferentes son diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propanodiol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol, acrilatos de poliesterpoliol, acrilatos de polieterol y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado de una a veinte veces.

Los compuestos especialmente preferentes son diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado de una a veinte veces.

Los óxidos de alquileo adecuados son por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de iso-butileno, viniloxirano y/o óxido de estireno.

35 La cadena de óxido de alquileo puede estar compuesta preferentemente de unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. Una cadena de este tipo puede componerse de una especie de un óxido de alquileo o de una mezcla de óxidos de alquileo. Si se usa una mezcla, las distintas unidades de óxido de alquileo pueden encontrarse estadísticamente o como bloque o bloques de especies individuales. Como óxido de alquileo se prefiere óxido de etileno, óxido de propileno o una mezcla de los mismos, se prefiere especialmente o bien óxido de etileno u óxido de propileno y de manera muy especialmente preferente óxido de etileno.

El número de las unidades de óxido de alquileo en la cadena asciende por ejemplo a de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10, de manera especialmente preferente 1 - 5 y en particular 1 - 3 y de manera excepcionalmente preferente 1, con respecto a los respectivos grupos hidroxilo del polialcohol.

Como poliesteroles se tienen en consideración por ejemplo aquéllos, tal como se han expuesto ya anteriormente.

45 Los pesos moleculares  $M_n$  de los poliesteroles o polieteroles se encuentran preferentemente entre 100 g/mol y 4000 g/mol ( $M_n$  determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poli(metacrilato de metilo) como patrón y tetrahidrofurano como eluyente).

Otros (met)acrilatos multifuncionales pueden ser (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de epoxi, (met)acrilatos de uretano o poliácridatos (met)acrilados, tal como se han expuesto anteriormente como acrilatos de (IVa), (IVb) o (IVc). En lugar de los grupos (met)acrilato pueden usarse también otros grupos que pueden polimerizarse por radicales o catiónicamente.

- 5 Los (met)acrilatos de uretano pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de poliisocianatos con (met)acrilatos de hidroxialquilo o –viniléteres y eventualmente agentes de alargamiento de cadena tales como dioles, polioles, diaminas, poliaminas o ditioles o politioles.

Los (met)acrilatos multifuncionales preferentes son tri(met)acrilatos de trimetilolpropano, (met)acrilatos de trimetilolpropano, pentaeritritol, glicerina o di-trimetilolpropano etoxilados y/o propoxilados. Se prefieren especialmente acrilatos de trimetilolpropano o pentaeritritol etoxilados y/o propoxilados.

10 Como aditivos adicionales típicos de laca pueden usarse por ejemplo antioxidantes, estabilizadores, activadores (aceleradores), cargas, pigmentos, colorantes, agentes antiestáticos, agentes ignífugos, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes tensioactivos, modificadores de la viscosidad, plastificantes o formadores de quelatos.

15 Como aceleradores para el curado posterior térmico pueden usarse por ejemplo octoato de estaño, octoato de cinc, dilaurato de dibutilestaño o diaza[2.2.2]bicyclooctano.

Además pueden añadirse uno o varios iniciadores que pueden activarse fotoquímica y/o térmicamente, por ejemplo peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoilo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-terc-butilo, azobis-isobutironitrilo, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, percarbonato de di-iso-propilo, peroctoato de terc-butilo o benzopinacol, así como por ejemplo aquellos iniciadores que pueden activarse térmicamente que presentan un tiempo de vida media a 80 °C superior a 100 horas, tales como peróxido de di-t-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de dicumilo, perbenzoato de t-butilo, pinacoles sililados, que pueden obtenerse comercialmente por ejemplo con el nombre comercial ADDID 600 de la empresa Wacker o amina-N-óxidos que contienen grupos hidroxilo, tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido etc.

20 Otros ejemplos de iniciadores adecuados se han descrito en "Polymer Handbook", 2ª edición, Wiley & Sons, Nueva York.

Como espesantes se tienen en consideración junto a (co)polímeros que pueden (co)polimerizarse por radicales, espesantes orgánicos e inorgánicos habituales tales como hidroximetilcelulosa o bentonita.

Como formadores de quelato pueden usarse por ejemplo ácido etilendiamin-tetraacético y sus sales así como β-dicetonas.

30 Las cargas adecuadas comprenden silicatos, por ejemplo silicatos que pueden obtenerse mediante hidrólisis de tetracloruro de silicio tales como Aerosil® de la empresa Degussa, tierra silícea, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio, carbonatos de calcio etc.

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

40 Los polímeros de acuerdo con la invención (S) pueden usarse ventajosamente para aplicaciones de curado dual o múltiple, cuando contienen adicionalmente al menos un compuesto (V) con al menos un grupo reactivo frente a hidroxilo (-OH).

Los compuestos (V) con al menos un grupo reactivo frente a hidroxilo (-OH) pueden ser por ejemplo isocianatos, isocianatos taponados, epóxidos, ácidos carboxílicos o sus derivados, carbonatos o aminoplásticos, prefiriéndose isocianatos, isocianatos bloqueados y resinas de melamina-formaldehído, prefiriéndose especialmente isocianatos.

45 Se tienen en cuenta isocianatos por ejemplo di- y poliisocianatos alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos con una funcionalidad NCO de al menos 1,8, preferentemente de 1,8 a 5 y de manera especialmente preferente de 2 a 4, así como sus isocianuratos, biurets, uretanos, alofanatos y uretdionas.

En el caso de los diisocianatos se trata preferentemente de isocianatos con 4 a 20 átomos de C. Los ejemplos de diisocianatos habituales son diisocianatos alifáticos tales como tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (1,6-diisocianatohexano), octametilendiisocianato, decametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, derivados del lisindiisocianato, trimetilhexandiisocianato o tetrametilhexandiisocianato, diisocianatos cicloalifáticos tales como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforondiisocianato), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4-, o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano así como mezclas de isómeros 3

(o 4), 8 (o 9)-bis(isocianatometil)-tríciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano así como diisocianatos aromáticos tales como 2,4- o 2,6-toluidiisocianato y sus mezclas de isómeros, m- o p-xililendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI) y sus mezclas de isómeros, mezclas de 2,4'-, 4,4'-diisocianatodifenilmetanos y diisocianatodifenilmetanos oligoméricos (MDI polimérico), 1,3- o 1,4-fenilendiisocianato, 1-cloro-2,4-fenilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, difenilen-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 3-metildifenilmetan-4,4'-diisocianato, tetrametilxililendiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno o difeniléter-4,4'-diisocianato.

Pueden encontrarse también mezclas de los diisocianatos mencionados.

Como poliisocianatos se tienen en consideración poliisocianatos que presentan grupos isocianurato, uretdioniisocianatos, poliisocianatos que presentan grupos biuret, poliisocianatos que presentan grupos uretano o alofanato, poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona o grupos iminooxadiazindiona, poliisocianatos modificados con uretonimina de alquilen(C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)diisocianatos de cadena lineal o ramificados, diisocianatos cicloalifáticos con en total de 6 a 20 átomos de C o diisocianatos aromáticos con en total de 8 a 20 átomos de C o sus mezclas.

Los di- y poliisocianatos que pueden usarse tienen preferentemente un contenido en grupos isocianato (calculado como NCO, peso molecular = 42 g/mol) del 10 % al 60 % en peso con respecto al (a la mezcla de) di- y poliisocianato, preferentemente del 12 % al 50 % en peso y de manera especialmente preferente del 12 % al 40 % en peso.

Se prefieren di- y poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo los diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos mencionados anteriormente o sus mezclas.

Se prefieren especialmente hexametilendiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)-ciclohexano, isoforondiisocianato y di(isocianatociclohexil)metano o sus poliisocianatos, se prefieren muy especialmente isoforondiisocianato y hexametilendiisocianato o sus poliisocianatos, se prefiere en particular hexametilendiisocianato o sus poliisocianatos.

Además se prefieren

1) poliisocianatos que presentan grupos isocianurato de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Se prefieren especialmente según esto los correspondientes isocianato-isocianuratos alifáticos y/o cicloalifáticos y en particular aquéllos a base de hexametilendiisocianato e isoforondiisocianato. En el caso de los isocianuratos que se encuentran a este respecto se trata en particular de tris-isocianatoalquil- o tris-isocianatocicloalquil-isocianuratos, que representan trímeros cíclicos de los diisocianatos, o de mezclas con sus homólogos superiores que presentan más de un anillo isocianurato. Los isocianato-isocianuratos tienen generalmente un contenido en NCO del 10 % al 30 % en peso, en particular del 15 % al 25 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,6 a 4,5.

2) Urettdioniisocianatos con grupos isocianato unidos de manera aromática, alifática y/o cicloalifática, preferentemente unidos de manera alifática y/o cicloalifática y en particular que se derivan de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. En el caso de los uretdioniisocianatos se trata de productos cíclicos de dimerización de diisocianatos.

Los uretdioniisocianatos pueden usarse en las preparaciones de acuerdo con la invención como componente único o en mezcla con otros poliisocianatos, en particular los mencionados en 1).

3) poliisocianatos que presentan grupos biuret con grupos isocianato unidos de manera aromática, cicloalifática o alifática, preferentemente unidos de manera cicloalifática o alifática, en particular tris(6-isocianatohexil)biuret o sus mezclas con sus homólogos superiores. Estos poliisocianatos que presentan grupos biuret presentan en general un contenido en NCO del 18 % al 22 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,8 a 4,5.

4) Poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato con grupos isocianato unidos de manera aromática, alifática o cicloalifática, preferentemente unidos de manera alifática o cicloalifática, tal como pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de cantidades en exceso de hexametilendiisocianato o de isoforondiisocianato con alcoholes mono- o polihidroxilados tales como por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (alcohol laurílico), 2-etilhexanol, n-pentanol, alcohol estearílico, alcohol cetílico, alcohol laurílico, etilenglicolmonometiléter, etilenglicolmonoetiléter, 1,3-propanodiol-monometiléter, ciclopentanol, ciclohexanol, ciclooctanol, ciclododecanol o alcoholes polivalentes, tal como se han mencionado anteriormente en el caso de los poliesteres, o sus mezclas. Estos poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanatos tienen en general un contenido en NCO del 12 % al 20 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,5 a 4,5.

5) Poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona, preferentemente derivados de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona pueden prepararse a partir de diisocianato y dióxido de carbono.

6) Poliisocianatos que contienen grupos iminoxadiazindiona, preferentemente derivados de hexametildiisocianato o isoforondiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos iminoxadiazindiona pueden prepararse a partir de diisocianatos por medio de catalizadores especiales.

7) Poliisocianatos modificados con uretonimina.

5 Los poliisocianatos 1) a 7) pueden usarse en mezcla, eventualmente también en mezcla con diisocianatos.

Los grupos isocianato pueden encontrarse también en forma taponada. Como agentes de taponamiento para grupos NCO son adecuados por ejemplo oximas, fenoles, imidazoles, pirazoles, pirazolinonas, dicetopiperazinas, caprolactama, ésteres del ácido malónico o compuestos, tal como se han mencionado en las publicaciones de Z.W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3 (1975) 73 - 99 y Prog. Org. Coat 9 (1981), 3 - 28 así como en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volumen XIV/2, 61 y siguientes, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

Por agentes de taponamiento o bloqueo se entiende a este respecto compuestos que transforman los grupos isocianato en grupos isocianato bloqueados (taponados o protegidos) que entonces por debajo de la denominada temperatura de desbloqueo no muestran las reacciones habituales de un grupo isocianato libre. Tales compuestos con grupos isocianato bloqueados se usan por ejemplo en agentes de revestimiento de curado dual, que se curan finalmente a través del curado de los grupos isocianato.

Los grupos epoxídicos son aquéllos con al menos uno, preferentemente con al menos dos, preferentemente dos o tres grupos epoxídicos en la molécula.

Se tienen en consideración por ejemplo olefinas epoxidadas, ésteres glicídicos (por ejemplo (met)acrilato de glicidilo) de ácidos carboxílicos saturados o insaturados o éteres glicídicos de polioles alifáticos o aromáticos. Los productos de este tipo se presentan en el comercio en grandes cantidades. Se prefieren especialmente compuestos de poliglicidilo del tipo bisfenol A, F o B y éteres glicídicos de alcoholes multifuncionales, por ejemplo del butanodiol, del 1,6-hexanodiol, de la glicerina y del pentaeritritol. Los ejemplos de compuestos poliepoxídicos de este tipo son Epikote® 812 (valor epoxídico: aproximadamente 0,67 mol/100 g) y Epikote® 828 (valor epoxídico: aproximadamente 0,53 mol/100 g), Epikote® 1001, Epikote® 1007 y Epikote® 162 (valor epoxídico: aproximadamente 0,61 mol/100 g) de la empresa Resolution Performance Products, Rütapox® 0162 (valor epoxídico: aproximadamente 0,58 mol/100 g), Araldit® DY 0397 (valor epoxídico: aproximadamente 0,83 mol/100 g) de la empresa Vantico AG.

Como componentes (V) se tienen en cuenta además compuestos con grupos metilol o alquilalcoxilo activos, en particular grupos metilalcoxilo, de reticuladores de aminoplásticos, tales como por ejemplo productos de reacción eterificados de formaldehído con aminas, tales como melamina, urea etc., aductos de fenol/formaldehído, siloxano o grupos silano y anhídridos, tal como se han descrito por ejemplo en el documento US 5.770.650.

Entre los aminoplásticos preferentes, conocidos y ampliamente difundidos técnicamente pueden usarse de manera especialmente preferente resinas de urea y resinas de melamina, tales como por ejemplo resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, resinas de melamina-fenol-formaldehído o resinas de melamina-urea-formaldehído.

Como resinas de urea son adecuadas aquéllas que pueden obtenerse mediante reacción de ureas con aldehídos y eventualmente pueden modificarse.

Como ureas son adecuadas urea, ureas N-sustituidas o N,N'-disustituidas, tales como por ejemplo N-metil-urea, N-fenilurea, N,N'-dimetilurea, hexametildiurea, N,N'-difenilurea, 1,2-etilendiurea, 1,3-propilen-diurea, dietilentiurea, dipropilentiurea, 2-hidroxipropilendiurea, 2-imidazolidinona (etilenurea), 2-oxohexahidropirimidina (propilenurea) o 2-oxo-5-hidroxihexahidropirimidina (5-hidroxipropilenurea).

Las resinas de urea pueden modificarse eventualmente parcial o completamente, por ejemplo mediante reacción con alcoholes mono- o polifuncionales, amoníaco o aminas (resinas de urea modificadas catiónicamente) o con (hidrogeno)sulfitos (resinas de urea modificadas aniónicamente), en particular son adecuadas las resinas de urea modificadas con alcohol.

Como alcoholes se tienen en cuenta para la modificación alcoholes C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>, preferentemente alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y en particular metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol y sec-butanol.

Como resinas de melamina son adecuadas aquéllas que pueden obtenerse mediante reacción de melamina con aldehídos y eventualmente pueden modificarse parcial o completamente.

Como aldehídos son adecuados en particular formaldehído, acetaldehído, iso-butiraldehído y glioxal.

Las resinas de melamina-formaldehído son productos de reacción de la reacción de melamina con aldehídos, por ejemplo los aldehídos mencionados anteriormente, en particular formaldehído. Eventualmente, los grupos metilol obtenidos se modifican mediante eterificación con los alcoholes mono o polivalentes mencionados anteriormente, además pueden modificarse las resinas de melamina-formaldehído también, tal como se ha descrito anteriormente,

mediante reacción con aminas, ácidos aminocarboxílicos o sulfitos.

Mediante acción de formaldehído sobre mezclas de melamina y urea o sobre mezclas de melamina y fenol se producen resinas de melamina-urea-formaldehído o resinas de melamina-fenol-formaldehído que pueden usarse igualmente de acuerdo con la invención.

5 La preparación de los aminoplásticos mencionados se realiza según procedimientos en sí conocidos.

Los ejemplos mencionados especialmente son resinas de melamina-formaldehído, incluyendo resinas de melamina monoméricas o poliméricas y resinas de melamina parcial o completamente alquiladas, resinas de urea, por ejemplo metilolureas tales como resinas de formaldehído-urea, alcoxiureas tales como resinas de formaldehído-urea butiladas, sin embargo también emulsiones de N-metilacrilamida, emulsiones de iso-butoxi-metil-acrilamida, polianhídridos, tales como por ejemplo poli(anhídrido de ácido succínico), y siloxanos o silanos, por ejemplo dimetildimetoxisilanos.

Se prefieren especialmente resinas de aminoplásticos tales como resinas de melamina-formaldehído o resinas de formaldehído-urea.

15 Igualmente se da a conocer un procedimiento para el revestimiento de sustratos, en el que se usa una masa de revestimiento de acuerdo con la invención.

El revestimiento de los sustratos se realiza según procedimientos habituales, conocidos por el experto, en los que se aplica al menos una masa de revestimiento de acuerdo con la invención o formulación de laca que contiene ésta sobre el sustrato que va revestirse en el espesor deseado y se separan los componentes volátiles de la masa de revestimiento, eventualmente con calentamiento. Este proceso puede repetirse en caso deseado una o varias veces. La aplicación sobre el sustrato puede realizarse de manera conocida, por ejemplo mediante rociado, aplicación con espátula, racleado, aplicación por cepillos, aplicación por rodillos, aplicación por cilindros o vertido. El espesor de revestimiento se encuentra por regla general en un intervalo de aproximadamente 3 g/m<sup>2</sup> a 1000 g/m<sup>2</sup> y preferentemente de 10 g/m<sup>2</sup> a 200 g/m<sup>2</sup>.

Además se da a conocer un procedimiento para el revestimiento de sustratos, en el que se mezclan las masas de revestimiento de acuerdo con la invención o formulaciones de laca que contienen éstas, eventualmente con otros aditivos típicos de laca y resinas que pueden curarse térmicamente, se aplican sobre el sustrato y eventualmente se secan, se curan con chorros de electrones o exposición a UV bajo atmósfera que contiene oxígeno o preferentemente bajo gas inerte, eventualmente a temperaturas hasta el nivel de la temperatura de secado y a continuación se tratan térmicamente a temperaturas de hasta 160 °C, preferentemente entre 60 °C y 160 °C.

30 El procedimiento para el revestimiento de sustratos puede realizarse también de modo que tras la aplicación de la masa de revestimiento de acuerdo con la invención o formulaciones de laca en primer lugar se trata térmicamente a temperaturas de hasta 160 °C, preferentemente entre 60 °C y 160 °C, y a continuación se cura con chorros de electrones o exposición a UV bajo oxígeno o preferentemente bajo gas inerte.

35 El curado de la película formada sobre el sustrato puede realizarse en caso deseado de manera exclusivamente térmica. En general y preferentemente se curan los revestimientos sin embargo tanto mediante irradiación con radiación rica en energía como térmicamente.

Eventualmente, cuando se aplican varias capas del agente de revestimiento una sobre otra, puede realizarse tras cada proceso de revestimiento un curado térmico y/o por radiación.

40 Como fuentes de radiación para el curado por radiación son adecuados por ejemplo irradiadores de baja presión de mercurio, irradiadores de presión media de mercurio con irradiadores de alta presión así como tubos fluorescentes, irradiadores de impulsos, irradiadores de haluros de metal, dispositivos de destellos electrónicos, mediante lo cual es posible un curado por radiación sin fotoiniciador, o irradiadores de excímeros. El curado por radiación se realiza mediante la acción de radiación rica en energía, o sea radiación UV o luz del día, preferentemente se irradia luz en el intervalo de longitudes de onda de  $\lambda=200$  nm a 700 nm, de manera especialmente preferente de  $\lambda=200$  nm a 500 nm y de manera muy especialmente preferente  $\lambda=250$  nm a 400 nm, o mediante irradiación con electrones ricos en energía (radiación de electrones; de 150 keV a 300 keV). Como fuentes de radiación sirven por ejemplo lámparas de vapor de mercurio de alta presión, láser, lámparas pulsadas (luz de destello), lámparas halógenas o irradiadores de excímeros. La dosis de radiación suficiente habitualmente para la reticulación en caso del curado por UV se encuentra en el intervalo de 80 mJ/cm<sup>2</sup> a 3000 mJ/cm<sup>2</sup>.

50 Lógicamente pueden usarse también varias fuentes de radiación para el curado, por ejemplo de dos a cuatro.

Éstas pueden irradiar también en respectivamente distintos intervalos de longitudes de onda.

El curado puede realizarse también adicionalmente a o en lugar del curado térmico mediante radiación NIR, designándose como radiación NIR en el presente documento radiación electromagnética en el intervalo de longitudes de onda de 760 nm a 2,5 mm, preferentemente de 900 nm a 1500 nm. Un curado por radiación requiere

en la mayoría de los casos un fotoiniciador adecuado con una absorción en el intervalo de la longitud de onda irradiada.

La irradiación puede realizarse eventualmente también, excluyendo oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte. Como gases inertes son adecuados preferentemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o gases de combustión. Además puede realizarse la irradiación cubriéndose la masa de revestimiento con medios transparentes. Los medios transparentes son por ejemplo láminas de plástico, vidrio o líquidos, por ejemplo agua. Se prefiere especialmente una irradiación de la manera tal como se describe en el documento DE-A1 199 57 900.

Otro objetivo de la invención es un procedimiento para el revestimiento de sustratos, en el que

- i) se reviste un sustrato con una masa de revestimiento, tal como se ha descrito anteriormente,
- ii) se separan los componentes volátiles de la masa de revestimiento para la formación de película en condiciones, en las que el iniciador (P) esencialmente no forma aún radicales libres,
- iii) eventualmente se irradia la película formada en la etapa ii) con radiación rica en energía, curándose previamente la película, y a continuación eventualmente se procesa mecánicamente el objeto revestido con la película curada previamente o se lleva a contacto la superficie de la película curada previamente con otro sustrato,
- iv) se cura finalmente de manera térmica la película.

A este respecto pueden realizarse las etapas iv) y iii) también en orden inverso, es decir la película puede curarse en primer lugar de manera térmica y entonces con radiación rica en energía.

Las masas de revestimiento y las formulaciones de laca de acuerdo con la invención son adecuadas especialmente para el revestimiento de sustratos tales como madera, papel, material textil, cuero, material no tejido, superficies de plástico, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, tales como cemento-ladrillo de forma y placas de cemento de fibras, o metales o metales revestidos, preferentemente de plásticos o metales que pueden encontrarse por ejemplo también como láminas.

De manera especialmente preferente son adecuadas las masas de revestimiento de acuerdo con la invención como o en revestimientos exteriores, o sea aquellas aplicaciones que están expuestas a la luz del día, preferentemente de edificios o partes de edificios, revestimientos interiores, señalizaciones en la carretera, revestimientos en vehículos y aviones. En particular se usan las masas de revestimiento de acuerdo con la invención como o en laca(s) transparente(s) y cubriente(s) en automóviles.

Otro objetivo de acuerdo con la invención es el uso de los polímeros (S) de acuerdo con la invención en masas de revestimiento para aplicaciones de curado dual.

Otro objetivo de acuerdo con la invención es el uso de los polímeros (S) de acuerdo con la invención en el curado por radiación.

Los siguientes ejemplos explicarán las propiedades de la invención sin embargo sin limitarla.

Como sustancias de partida y disolventes se usaron tal como se obtienen en los grados de pureza que pueden obtenerse comercialmente. Las sustancias de partida se obtuvieron, siempre que no se señale lo contrario, de Sigma Aldrich (Buchs, Suiza). Los disolventes deuterados para RMN se obtuvieron de Armar Chemicals (Döttigen, Suiza).

La cromatografía de permeación en gel (CPG) se realizó con un sistema Waters Alliance GPCV 2000 con índice de refractividad, viscosímetro diferencial y detector de dispersión de luz. La separación se realizó a 60 °C en columnas de gel TSK Alpha 2500 + 3000 + 4000 con dimetilformamida destilada al vacío (pureza de HPLC) con 0,5 g/l de LiCl como eluyente o con THF libre de agua, con un caudal de 0,6 ml/min. Los pesos moleculares se determinaron usando una curva de calibración universal que se aceptó con patrón de PMMA poli(metacrilato de metilo) de una polidispersidad baja. Los resultados se calcularon software Empower Pro multidetection GPC (versión 5.00). El volumen dentro del detector se ajustó por medio de la posición de las señales de oligómeros de PEG unitarios. El volumen del bucle del inyector ascendía a 0,214 ml, y la concentración de polímero se calculó de modo que la señal viscosimétrica ascendía a menos del 0,5 % de la línea base.

Espectros de RMN: espectrómetro Bruker ARX-400 con 400 MHz. Se usó CDCl<sub>3</sub> como disolvente. Para espectros de RMN-<sup>1</sup>H: el desplazamiento químico se indicó con respecto a la señal de residuo del disolvente como patrón interno. (CDCl<sub>3</sub>: 7,25 ppm). Las asignaciones 1H se confirmaron mediante espectros 2D-COSY-45. Las constantes de acoplamiento J en Hz.

Las temperaturas de transición vítrea se determinaron con un calorímetro de barrido diferencial Setaram DSC 131 en 3-5 mg de cantidad de muestra, la velocidad de calentamiento ascendía a 5 °C por min, se midió en N<sub>2</sub>.

**Ejemplo 1: polímero de triacrilato de trimetilolpropano y 2,6-piridindicarbaldehído**

5 A una mezcla agitada de triacrilato de trimetilolpropano (175  $\mu$ l, 0,584 mmol) y 2,6-piridindicarbaldehído (118,5 mg, 0,876 mmol) se añadieron diazabicyclooctano (DABCO) (145 mg) y metanol (100  $\mu$ l). Se añadieron 0,2 ml de DMF además como solubilizador. La mezcla de reacción homogénea se agitó a temperatura ambiente (23  $^{\circ}$ C), y el avance de la reacción se siguió por RMN- $^1$ H y CPG. Tras 5 h se diluyó la mezcla de reacción con cloroformo y se lavó en primer lugar con disolución saturada de NaHCO<sub>3</sub> y después con disolución saturada de cloruro de sodio. Tras el secado de la fase de cloroformo sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se separó el disolvente con presión reducida y se obtuvo el producto final como aceite incoloro.

El producto de acuerdo con la invención presentaba los siguientes índices:

10 CPG (DMF): Mn: 4600 Da, Mw: 36700 Da,  
 RMN- $^1$ H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 10,03 (CHO), 7,65 (H de piridina), 7,3 (H de piridina), 6,28 (=CH<sub>2</sub>), 2,59 (=CH<sub>2</sub>), 5,48 (-CHOH), 4,8 (-OH), 3,92 (-O-CH<sub>2</sub>-), 2,26 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0,79 (-CH-CH<sub>3</sub>)

**Ejemplo 2: polímero de diacrilato de 1,3-butanodiol y 1,3,5-bencenotricarbaldehído**

15 A una mezcla agitada de 1,3,5-bencenotricarbaldehído (61,6 mg, 0,38 mmol) y diacrilato de 1,3-butanodiol (177,12  $\mu$ l, 0,38 mmol) se añadieron quinuclidina (130 mg) y metanol (60  $\mu$ l). Después se añadieron 2 ml de DMF como solubilizador. La mezcla de reacción homogénea se agitó a temperatura ambiente (23  $^{\circ}$ C) y el avance de la reacción se siguió por RMN- $^1$ H y CPG. Tras 24 h se diluyó la mezcla de reacción con cloroformo y se lavó en primer lugar con disolución saturada de NaHCO<sub>3</sub> y a continuación con disolución saturada de cloruro de sodio. Tras el secado de la fase de cloroformo sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se separó el disolvente con presión reducida y se obtuvo el producto final.

20 El producto de acuerdo con la invención presentaba los siguientes índices:

CPG (DMF): Mn: 3500 Da, Mw: 6400 Da,  
 RMN- $^1$ H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 9,94 (CHO), 8,31 (CH en fenilo), 8,11 (CH en fenilo), 7,68 (CH en fenilo), 7,55 (CH en fenilo), 7,08 (CH en fenilo), 6,21 (=CH<sub>2</sub>), 5,92 (=CH<sub>2</sub>), 5,47 (-CH-OH), 4,87 (-CH-CH<sub>3</sub>), 4,77 (-OH), 3,99 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,81 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,22 (-CH-CH<sub>3</sub>)

**Ejemplo 3: polímero de triacrilato de trimetilolpropano y tereftalaldehído**

25 En un matraz de cuatro cuellos de 250 ml, equipado con agitador, refrigerador con reflujo, termómetro interno y embudo de goteo se disponen 13,4 g de tereftalaldehído, 38,5 g de triacrilato de trimetilolpropano (Laromer® TMPTA, BASF SE) y 2,9 g de diazabicyclooctano (DABCO) y se calientan con agitación hasta 80  $^{\circ}$ C. Tras agitación durante 3 h a 80  $^{\circ}$ C, la mezcla de reacción se vuelve cada vez más viscosa. Ahora se añaden 55 g de 2-butanona y se agitan posteriormente hasta que se haya producido una disolución homogénea.

A continuación se transfiere la disolución a un matraz de Erlenmeyer de 250 ml, se enfría hasta temperatura ambiente y se añaden 13,8 g de Amberlite® IR-120 (intercambiador iónico ácido).

35 Ahora se agita la mezcla durante 20 min por medio de agitadores magnéticos. Un control posterior del valor de pH tras el mezclado de una parte pequeña de la disolución con agua dio como resultado un valor de 6. Ahora se separó el intercambiador iónico a través de un filtro plegado del resto de la disolución, se lavó con 10 ml de 2-butanona y los filtrados reunidos se liberaron del disolvente en el rotavapor a 60  $^{\circ}$ C y una presión de 0,8 kPa. Se obtuvo un polímero de color miel con los siguientes índices:

CPG (THF) Mn: 660 Da Mw: 1030 Da

**Ejemplo 4: polímero de triacrilato de trimetilolpropano y tereftalaldehído**

40 En un matraz de cuatro cuellos de 2 l, equipado con agitador, refrigerador con reflujo, termómetro interno y embudo de goteo se disponen 241,4 g de tereftalaldehído, 639,4 g de triacrilato de trimetilolpropano (Laromer® TMPTA, BASF SE) y 52,6 g de diazabicyclooctano (DABCO) y se calientan con agitación hasta 80  $^{\circ}$ C. Tras agitación durante 5 h a 80  $^{\circ}$ C, la mezcla de reacción se vuelve cada vez más viscosa. Ahora se añaden 800 g de 2-butanona y se agitan posteriormente hasta que se haya producido una disolución homogénea.

45 A continuación se transfiere la disolución a un matraz de Erlenmeyer de 5 l, se enfría hasta temperatura ambiente, se diluye con otros 140 g de 2-butanona y con agitación por medio de agitadores magnéticos se añade en porciones 260 g de Amberlite® IR-120 (intercambiador iónico ácido). Ahora se agita la mezcla otra vez durante 20 min. Un control posterior del valor de pH tras el mezclado de una parte pequeña de la disolución con agua dio como resultado un valor de 5. Ahora se separó el intercambiador iónico a través de un filtro plegado del resto de la disolución y el filtrado se liberó del disolvente en el rotavapor a 60  $^{\circ}$ C y una presión de 0,8 kPa. Se obtuvo un polímero de color miel con los siguientes índices:

50 CPG (THF) Mn: 780 Da Mw: 1900 Da  
 Tg = -3,5  $^{\circ}$ C

REIVINDICACIONES

1. Polímeros ramificados que presentan grupos hidroxilo y grupos acrilato (S), que pueden obtenerse mediante reacción de al menos un compuesto carbonilo (A) seleccionado del grupo constituido por

- compuestos de carbonilo (Ax) con más de dos grupos carbonilo y
- compuestos de dicarbonilo (A2) con exactamente dos grupos carbonilo, en el que los grupos carbonilo tanto en (A2) como en (Ax) se seleccionan en cada caso independientemente entre sí del grupo constituido por
  - - grupos aldehídos y
  - - grupos ceto

y  
al menos un compuesto de acrilato (B) seleccionado del grupo constituido por

- compuestos de acrilato (By) con más de dos grupos acrilato y
- compuestos de diacrilato (B2),

con la condición de que la funcionalidad promedio de los compuestos que contienen grupos carbonilo (A) y/o la funcionalidad promedio de los compuestos que contienen grupos acrilato (B) ascienda a más de 2.

2. Polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** se hace reaccionar al menos un compuesto (By) en presencia al menos de un compuesto (A2).

3. Polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** se hace reaccionar al menos un compuesto (By) en presencia al menos de un compuesto (A2) así como al menos de un compuesto (B2).

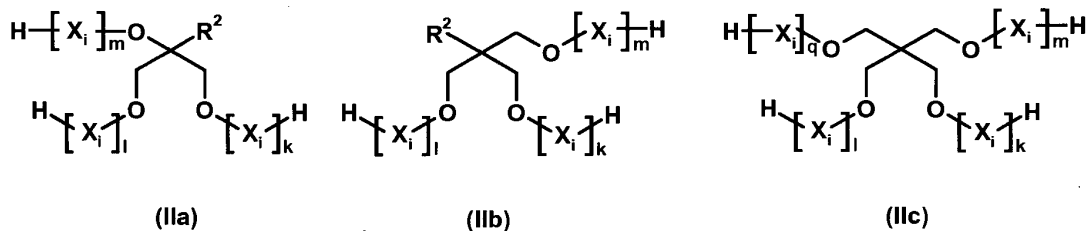
4. Polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** los compuestos (Ax) y en tanto que existan (A2) llevan exclusivamente grupos aldehídos.

5. Polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** los compuestos (Ax) se seleccionan del grupo constituido por 1,2,3-, 1,2,4- o 1,3,5-bencenotrialdehído y 2,4,6-piridinotrialdehído.

6. Polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** los compuestos (A2), en tanto que estén presentes, se seleccionan del grupo constituido por glicoxal, succinaldehído, glutaraldehído, capronaldehído, furan-2,5-dialdehído, pirrol-2,5-dialdehído, piridin-2,6-dialdehído, ftalaldehído, isoftalaldehído y tereftalaldehído.

7. Polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** los compuestos (By) se seleccionan del grupo constituido por acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéster, poliolacrilatos acrilados, acrilatos de uretano y ésteres de ácido acrílico de polioles opcionalmente alcoxilados.

8. Polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** en el caso de los compuestos (By) se trata de ésteres de ácido acrílico de polioles opcionalmente alcoxilados de fórmulas (IIa) a (IIc),



en las que  
R<sup>2</sup> hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>,

k, l, m, q independientemente entre sí representan en cada caso un número entero de 0 a 10, preferentemente de 0 a 5, de manera especialmente preferente de 0 a 3, de manera muy especialmente preferente representa de 0 a 2, en particular representa 0 ó 1 y especialmente representa 0 y

cada Xi para i = 1 a k, 1 a l, 1 a m y 1 a q independientemente entre sí puede seleccionarse del grupo de -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CHVin-O-, -CHVin-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CHPh-O- y -CH Ph-CH<sub>2</sub>-O-, preferentemente del grupo de -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O- y -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-, y de manera especialmente preferente -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, en donde Ph representa fenilo y Vin representa vinilo.

9. Polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** los compuestos (By) se seleccionan del grupo constituido por triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritrol, triacrilato de glicerina, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado de una a veinte veces y triacrilato de glicerina etoxilada de una a



veinte veces.

10. Procedimiento para la preparación de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que se hace reaccionar entre sí al menos un compuesto de carbonilo (A) seleccionado del grupo constituido por**

- 5
- compuestos de carbonilo (Ax) con más de dos grupos carbonilo y
  - compuestos de dicarbonilo (A2) con exactamente dos grupos carbonilo, en donde los grupos carbonilo tanto en (A2) como en (Ax) en cada caso se seleccionan independientemente entre sí del grupo constituido por
    - - grupos aldehídos y
    - - grupos ceto

- 10
- y
- al menos un compuesto de acrilato (B) seleccionado del grupo constituido por
- compuestos de acrilato (By) con más de dos grupos acrilato y
  - compuestos de diacrilato (B2),

- 15
- a una temperatura entre 0 °C y 100 °C y en presencia al menos de una amina terciaria o fosfina en una estequiometría entre grupos acrilato y compuestos de carbonilo de 1 : 0,05 - 1,5, opcionalmente en presencia al menos de un disolvente,
- con la condición de que la funcionalidad promedio de los compuestos que contienen grupos carbonilo (A) y/o la funcionalidad promedio de los compuestos que contienen grupos acrilato (B) ascienda a más de 2.

- 20
11. Uso de los polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 como componente que puede polimerizarse en composiciones que polimerizan por medio de polimerización iniciada por radicales.
12. Uso de los polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 en masas de revestimiento para aplicaciones de curado múltiple.