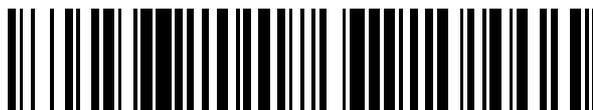


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 658**

51 Int. Cl.:

**C08J 7/04** (2006.01)

**B32B 27/40** (2006.01)

**B29C 37/00** (2006.01)

**B29C 63/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2005 E 05707493 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 1723194**

54 Título: **Placa o lámina de capas laminadas curables por radiación y su uso para recubrir piezas moldeadas**

30 Prioridad:

**24.02.2004 DE 102004009437**

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

**11.02.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRUBER, NICK;  
SCHWALM, REINHOLD;  
BECK, ERICH;  
MENZEL, KLAUS y  
HEISCHKEL, YVONNE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 528 658 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

Placa o lámina de capas laminadas curables por radiación y su uso para recubrir piezas moldeadas

5 La invención se refiere a una placa o lámina de capas laminadas, curables por radiación, hecha de al menos una capa de sustrato y al menos una capa de cubierta que contiene una composición curable por radiación con una temperatura de transición vítrea por debajo de 50 °C y una alta densidad de enlace doble.

Además, la solicitud se refiere a un método para producir las placas o láminas de capas laminadas curables por radiación así como a un método para producir piezas moldeadas que estén recubiertas con esta placa o lámina y a su uso.

10 A partir de las EP-A2 819 516 y EP-A2 819 520 se conocen láminas de laca donde la laca presenta una temperatura de transición vítrea por debajo de 40 °C y el aglutinante puede ser, por ejemplo, resinas de fosfaceno, uretano o acrilato. La curación tiene que efectuarse en dos pasos. Antes de pegar la lámina a los sustratos se efectúa una curación parcial y, solamente después, la curación final.

De la EP-A-361 351 también se conoce una lámina de laca. Aquí la curación por radiación de la lámina se efectúa antes de aplicar la lámina a las piezas moldeadas que van a recubrirse.

15 La EP-A2 874 027 divulga composiciones curables por rayo de electrones, que comprenden dos componentes, de los cuales el primero es un compuesto monofuncional curable por radiación, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea de 20 °C o más, y el segundo es un di(met)acrilato en proporción de 10:90 - 90:10. Las composiciones de este tipo también pueden mezclarse opcionalmente con un acrilato de funcionalidad superior.

20 Lo desventajoso aquí es que los (met)acrilatos monofuncionales presentan con frecuencia una alta volatilidad debido a su bajo peso molecular lo cual, debido a la toxicidad general de los (met)acrilatos, hace las composiciones de revestimiento no curadas inseguras para la salud. Además, el uso de (met)acrilatos monofuncionales conduce solamente a una baja densidad de reticulación, la cual, no obstante, es deseable para las propiedades positivas de laca.

25 Lo desventajoso en las láminas de laca curables por radiación conocidas hasta ahora es que la curación por radiación con frecuencia tiene que efectuarse en varios pasos, tal como se describe en la EP-A2 819 546. En el caso de una curación completa por radiación de la lámina antes del proceso de recubrimiento, con frecuencia la lámina se vuelve frágil, difícil de moldearse, lo cual es desventajoso para seguir procesando la lámina.

30 La WO 00/63015 divulga placas o láminas de capa laminada que presentan una capa de cubierta con una temperatura de transición vítrea por encima de 40 °C y una densidad de doble enlace de hasta 0,2 mol/100g. Lo desventajoso en placas de capa laminada de este tipo es su deficiente resistencia a los rasguños y un brillo apenas muy bajo.

35 Los objetivos de la presente invención fueron, por lo tanto, placas o láminas de capas laminadas que se procesaran fácilmente y pudieran usarse con métodos tan sencillos como fuera posible para recubrir piezas moldeadas. Las piezas moldeadas deben presentar propiedades mecánicas buenas y buenas resistencias a influencias externas y ser estables principalmente frente a efectos mecánicos; por ejemplo, tener una resistencia mejorada a los rasguños, presentar una elasticidad alta y adicionalmente tener propiedades ópticas mejoradas, como por ejemplo un brillo elevado.

40 Por consiguiente, se encontraron placas o láminas de capas laminadas curables por radiación hechas de al menos una capa de sustrato y al menos una capa de cubierta para el recubrimiento de piezas moldeadas, donde la capa de cubierta está compuesta de una composición curable por radiación, la cual contiene un aglutinante con una temperatura de transición vítrea por debajo de 50 °C y una parte de grupos etilénicamente insaturados de más de 2 moles/ kg de aglutinante, en lo sucesivo llamada brevemente lámina.

También se encontraron métodos para el recubrimiento de piezas moldeadas con la lámina, y los artículos moldeados laminados.

45 La lámina se compone obligatoriamente de una capa de sustrato y una capa de cubierta la cual se aplica sobre la capa de sustrato directamente o indirectamente, en caso de que estén presentes otras capas intermedias.

Capa de cubierta

La capa de cubierta es curable por radiación. La capa de cubierta usada es, por lo tanto, un material curable por radiación que comprende grupos curables por un radical libre o un método iónico (brevemente, grupos curables), preferiblemente son grupos curables por un método de radicales libres.

5 El material curable por radiación es preferiblemente transparente. Incluso después de efectuar la curación, la capa cubierta es preferiblemente transparente, es decir es una capa de laca transparente.

Un componente esencial del material curable por radiación es el aglutinante que forma la capa superior mediante formación de película.

El material curable por radiación contiene preferiblemente al menos un aglutinante seleccionado del grupo que consiste en

10 i) polímeros con grupos etilénicamente insaturados con una masa molar media de más de 2000 g/mol

ii) mezclas de i) con compuestos de peso molecular bajo, etilénicamente insaturados, diferentes de i), que tienen una masa molar de menos de 2000 g/mol

iii) mezclas de polímeros saturados termoplásticos con compuestos etilénicamente insaturados.

Respecto de i)

15 Como polímeros son adecuados, por ejemplo, polímeros de compuestos etilénicamente insaturados aunque también poliésteres, poliéteres, policarbonatos, poliepóxidos o poliuretanos con una masa molar de más de 2000 g/mol.

20 En consideración se toman, por ejemplo, resinas poliestéricas insaturadas que se componen esencialmente de polioles, principalmente dioles, y ácidos policarboxílicos, principalmente ácidos dicarboxílicos, en cuyo caso uno de los componentes de esterificación contienen un grupo copolimerizable, etilénicamente insaturado. Por ejemplo, este es un ácido maleico, ácido fumárico o anhídrido maleico.

Se prefieren polímeros de compuestos etilénicamente insaturados tal como se obtienen principalmente mediante polimerización por radicales libres.

25 Los polímeros polimerizados por radicales libres son principalmente polímeros que están compuestos en más de 40% en peso, particularmente preferible en más de 60% en peso, de monómeros de acrilato, principalmente (met)acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, particularmente preferible (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de metilo o (met)acrilato de n-butilo.

30 Como grupos etilénicamente insaturados, los polímeros contienen, por ejemplo, grupos de éter de vinilo y/o principalmente de (met)acrilato. Mediante reacción de ácido (met)acrílico con grupos de epóxido en el polímero (por ejemplo, mediante el uso conjunto de (met)acrilato de glicidilo como monómero), éstos pueden enlazarse al polímero.

Los (met)acrilatos de epóxido pueden obtenerse mediante reacción de epóxidos con ácido (met)acrílico. Como epóxidos se toman en consideración, por ejemplo, olefinas epoxidadas, éteres aromáticos de glicidilo o éteres alifáticos de glicidilo, preferiblemente aquellos de éteres de glicidilo aromáticos o alifáticos.

35 Las olefinas epoxidadas pueden ser, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de iso-butileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2-buteno, viniloxirano, óxido de estireno o epiclorhidrina; se prefieren óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de iso-butileno, viniloxirano, óxido de estireno o epiclorhidrina; particularmente se prefieren óxido de etileno, óxido de propileno o epiclorhidrina y muy particularmente se prefieren óxido de etileno y epiclorhidrina.

40 Los éteres aromáticos de glicidilo son, por ejemplo, éter de diglicidilo A bisfenol, éter de diglicidilo-B-bisfenol, éter de diglicidilo-S-bisfenol, éter de diglicidilo hidroquinona, productos de alquilación de fenol/diciclopentadieno, por ejemplo 2,5-bis[(2,3-epoxipropoxi)fenil]octahidro-4,7-metano-5H-indeno (CAS-No. [13446-85-0]), isómeros de tris[4-(2,3-epoxipropoxi)fenil]metano Isómero (CAS-No. [66072-39-7]), epoxi novolacas a base de fenol (CAS-No. [9003-35-4]) y epoxi novolacas a base de cresol (CAS-No. [37382-79-9]).

45 Los éteres de glicidilo alifáticos son, por ejemplo, éter de diglicidilo de 1,4-butandiol, éter de glicidilo de 1,6-hexandiol, éter de triglicidilo de trimetilolpropano, éter de tetraglicidilo de pentaeritritol, 1,1,2,2-tetrakis[4-(2,3-epoxipropoxi)fenil]etano (CAS No. [27043-37-4]), éter de diglicidilo de polipropilenglicol ( $\alpha,\omega$ -bis(2,3-epoxipropoxi)poli(oxipropileno) (CAS-No. [16096-30-3]) y de bisfenol A hidrogenado (2,2-bis[4-(2,3-epoxipropoxi)ciclohexil]propano, CAS-No. [13410-58-7]).

Los epóxidos de (met)acrilatos y de éteres de vinilo tienen preferentemente un peso molar promedio en número  $M_n$  de 2000 a 20000, particularmente preferible de 2000 a 10000 g/mol y muy particularmente preferible de 2000 a 3000 g/mol; el contenido de grupos de (met)acrilato o de éter de vinilo es preferentemente de 1 a 5, particularmente preferible de 2 a 4 por 1000 g de epóxido de (met)acrilato o epóxido de éter de vinilo (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como estándar y tetrahidrofurano como medio de elución).

Asimismo se prefieren poliuretanos. Éstos también contienen preferiblemente en calidad de grupos insaturados grupos de (met)acrilato los cuales, por ejemplo, se enlazan con grupos isocianatos al poliuretano mediante reacción de hidroxialquil(met)acrilatos.

(Met)acrilatos de uretano de este tipo puede obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de poliisocianatos con hidroxialquilo-(met)acrilatos o hidroxialquilo-éteres de vinilo y opcionalmente extensores de cadena tales como dioles, polioles, diaminas, poliaminas o ditioles o politioles. (Met)acrilatos de uretano capaces de dispersarse en agua sin adición de emulsionantes contienen adicionalmente grupos hidrofílicos iónicos y/o no iónicos los cuales se introducen al uretano, por ejemplo mediante componentes estructurales tales como ácidos hidroxicarboxílicos.

Los poliuretanos que pueden usarse como aglutinantes contienen como componentes estructurales esencialmente:

(a) al menos un di- o poli-isocianato orgánico alifático, aromático o cicloalifático,

(b) al menos un compuesto que tiene un grupo reactivo frente isocianato y al menos un grupo insaturado, polimerizable por radicales libres y

(c) opcionalmente al menos un compuesto con al menos dos grupos reactivos frente a isocianato.

Como componente (a) se consideran, por ejemplo, di- o poli-isocianatos alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos con una funcionalidad de NCO de al menos 1.8, preferiblemente 1.8 a 5 y particularmente preferible 2 a 4, así como sus isocianuratos, biuretas, alofanatos y uretdionas.

Los diisocianatos son preferiblemente isocianatos con 4 a 20 átomos de C. Ejemplos de diisocianatos convencionales son diisocianatos alifáticos como tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato(1,6-diisocianatoohexano), octametilendiisocianato, decametilendiisocianato, dodecetilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, derivados del diisocianato de lisina, Tetrametilxililendiisocianato, trimetilhexandiisocianato o tetrametilhexandiisocianato, diisocianatos cicloalifáticos tales como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatoociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatoociclohexil)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 diisocianatos aromáticos tales como 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato y sus mezclas de isómeros, m- o p-xililendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano y sus mezclas de isómeros, 1,3- o 1,4-fenilendiisocianato, 1-clor-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. También pueden estar presentes mezclas de los diisocianatos mencionados.

Se prefieren hexametilendiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, isoforondiisocianato y di(isocianatociclohexil)metano.

Como poliisocianatos se consideran los poliisocianatos que presentan grupos de isocianurato, uretdiona-diisocianatos, poliisocianatos que tienen grupos de biureta, poliisocianatos que tienen grupos de uretano o alofanato, poliisocianatos que contienen grupos de oxadiazintriona, poliisocianatos, modificados con uretonimina, de alquilenodiisocianatos de  $C_4$ - $C_{20}$ , lineales o ramificados, diisocianatos cicloalifáticos que tienen en total de 6 a 20 átomos de C o diisocianatos aromáticos que tienen en total 8 a 20 átomos de C, o sus mezclas.

Los diisocianatos y poliisocianatos que pueden usarse tienen preferiblemente un contenido de grupos isocianato (calculado como NCO, peso molecular = 42) de 10 a 60% en peso respecto del diisocianato y el poliisocianato (mezcla), preferiblemente 15 a 60% en peso y particularmente preferible 20 a 55% en peso.

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

Además se prefieren

1) poliisocianatos que presentan grupos isocianurato y obtenidos de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. En este caso se prefieren particularmente los correspondientes isocianatos-isocianuratos alifáticos y/o cicloalifáticos y principalmente aquellos con base en hexametilendiisocianato e isoforondiisocianato. Los

isocianuratos presentes en este caso son principalmente tris-isocianatoalquil- o tris-isocianatocicloalquil-isocianuratos, los cuales representan trímeros cíclicos de los diisocianatos o mezclas con sus homólogos superiores que tienen más de un anillo de isocianurato. Los isocianatos-isocianuratos tienen por lo general un contenido de NCO de 10 a 30% en peso, principalmente 15 a 25% en peso y una funcionalidad promedio de NCO de 3 a 4.5.

- 5 2) Uretidiona-diisocianatos con grupos isocianato enlazados de modo aromático, alifático y/o cicloalifáticos, que tienen preferiblemente grupos enlazados de modo alifático y/o cicloalifáticos, y en particular aquellos derivados de hexametildiisocianato o isoforondiisocianato. Los uretdiona-diisocianatos son productos cíclicos de dimerización de diisocianatos. Los uretdiona-diisocianatos pueden emplearse en las preparaciones como componentes únicos o en mezcla con otros poliisocianatos, principalmente con los mencionados en 1).
- 10 3) Poliisocianatos que tienen grupos biureta, con grupos isocianato enlazados de modo aromático, cicloalifático o alifático, enlazados preferiblemente de modo cicloalifático o alifático, principalmente tris(6-isocianatohexil)biureta o sus mezclas con sus homólogos superiores. Estos poliisocianatos que tienen grupos biureta presentan en general un contenido de NCO de 18 a 22% en peso y una funcionalidad de NCO de 3 a 4.5.
- 15 4) Poliisocianatos que tienen grupos uretano y/o alofanato con grupos isocianato enlazados de modo aromático, alifático o cicloalifático, preferiblemente en enlazados de modo alifático o cicloalifático, tal como pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de cantidades en exceso de hexametildiisocianato o de isoforondiisocianato con alcoholes polihídricos tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,3-propandiol, etilenglicol, dietilenglicol, glicerina, 1,2-dihidroxipropana o sus mezclas. Estos poliisocianatos que tienen grupos uretano y/o alofanato tienen por lo general un contenido de NCO de 12 a 20% en peso y una funcionalidad de NCO de 2.5 a 3.
- 20 5) Poliisocianatos que contienen grupos de oxadiazintriona, preferiblemente derivados de hexametildiisocianato o isoforondiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos de oxadiazintriona pueden producirse a partir de diisocianato y dióxido de carbono.
- 6) Poliisocianatos modificados con uretonimina.

- 25 Los poliisocianatos 1) a 6) pueden emplearse en mezcla, opcionalmente en mezcla con diisocianatos.

Como componente (b) se consideran compuestos que tienen al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo polimerizable por radicales libres.

- 30 Grupos reactivos frente a isocianato pueden ser, por ejemplo: -OH, -SH, -NH<sub>2</sub> y -NHR<sup>1</sup>, en cuyo caso R<sup>1</sup> significa hidrógeno o un grupo alquilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono como, por ejemplo, metilo, estilo, n-propileno, iso-propileno, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o ter-butilo.

- Los componentes (b) pueden ser, por ejemplo, monoésteres de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido acrilamidoglicólico, ácido metacrilamidoglicólico o ésteres de vinilo con di- o polioles, que presentan preferiblemente 2 a 20 átomos de C y al menos dos grupos hidroxilo, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,1-dimetil-1,2-etandiol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, neopentilglicol, 1,6-hexandiol, 2-metil-1,5-pentandiol, 2-etil-1,4-butandiol, 1,4-dimetilolciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, glicerina, trimetiloetano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, eritritol, sorbitol, poli-THF con un peso molar entre 162 y 2000, poli-1,3-propandiol con un peso molar entre 134 y 400 o polietilenglicol con un peso molaren entre 238 y 458.
- 40 Además, también pueden usarse ésteres o amidas del ácido (met)acrílico con aminoalcoholes, por ejemplo 2-aminoetanol, 2-(metilamino)etanol, 3-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol o 2-(2-aminoetoxi)etanol, 2-mercaptoetanol o poliaminoalcanos, como etilendiamina o dietilentriamina, o ácido vinilacético.

Además, también son adecuados poliéteroles o poliésteroles o poliacrilatospolioles con una funcionalidad OH media de 2 a 10.

- 45 Ejemplos de amidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con aminoalcoholes son hidroxialquil(met)acrilamidas como N-hidroximetilacrilamida, N-hidroximetilmetacrilamida, N-hidroxietilacrilamida, N-hidroxietilmetacrilamida, 5-hidroxi-3-oxapentil(met)acrilamida, N-hidroxialquilocrotonamidas como N-hidroximetilcrotonamida o N-Hidroxialquilmaleinimidas como N-hidroxietilmaleinimida.

- 50 Preferiblemente se usan (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo, mono(met)acrilato de 1,4-butandiol, mono(met)acrilato de neopentilglicol, mono(met)acrilato de 1,5-pentandiol, mono(met)acrilato de 1,6-hexandiol, mono- y di(met)acrilato de glicerina, mono- y di(met)acrilato de trimetilolpropano, mono-, -di- y -tri(met)acrilato de pentaeritritol así como 4-hidroxibutilviniléter, (met)acrilato de 2-amino-etilo, (met)acrilato de 2-

aminopropilo, (met)acrilato de 3-aminopropilo, (met)acrilato de 4-aminobutilo, (met)acrilato de 6-aminohexilo, (met)acrilato de 2-tioetilo, (met)acrilamida de 2-aminoetilo, (met)acrilamida de 2-aminopropilo, (met)acrilamida de 3-aminopropilo, (met)acrilamida de 2-hidroxietilo, (met)acrilamida de 2-hidroxipropilo o (met)acrilamida de 3-hidroxipropilo. Particularmente se prefieren acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo, monoacrilato de 1,4-butandiol y 3-metacrilato de (acriloiloxi)-2-hidroxipropilo.

Como componente (c) se consideran compuestos que tienen al menos dos grupos reactivos frente a isocianato, por ejemplo -OH, -SH, -NH<sub>2</sub> o -NHR<sup>2</sup>, donde R<sup>2</sup> puede significar de manera independiente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o ter-butilo.

Estos son preferiblemente dioles o polioles tales como dioles de hidrocarburos que tienen 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo etilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,1-dimetiletan-1,2-diol, 1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, bis-(4-hidroxiciclohexano)isopropilideno, tetrametilciclobutandiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandiol, ciclooctandiol, norbornandiol, pinandiol, decalindiol, etc. sus ésteres con ácidos dicarboxílicos de cadena corta, como ácido adípico, ácido ciclohexandicarboxílico, sus carbonatos, preparados por reacción de los dioles con fosgeno o mediante reacción con carbonatos de dialquilo o de diarilo, o diaminas alifáticas como metileno-, e isopropilideno-bis-(ciclohexilamina), piperazina, 1,2-, 1,3- o 1,4-diaminociclohexano, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexan-bis-(metilamina), etc., ditioles o alcoholes polihídricos, aminoalcoholes secundarios o primarios como etanolamina, dietanolamina, monopropanolamina, dipropanolamina, etc. o tioalcoholes, como tioetilenglicol.

También pueden concebirse dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,2- y 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 2-metil-1,5-pentandiol, 2-etil-1,4-butandiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-dimetilciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, glicerina, trimetiloetano, trimetilopropano, trimetilobutano, dipentaeritritol, ditrimetilopropano, eritritol y sorbitol, 2-aminoetanol, 3-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol o 2-(2-aminoeto)etanol, bisfenol A, o butantritol.

Además, también son adecuados los poliéteroles o poliésteroles insaturados o poliácridatos-polioles con una funcionalidad OH media de 2 a 10, así como poliaminas como, por ejemplo, polietilenimina o polímeros que contienen grupos amina libres de, por ejemplo, poli-N-vinilformamida.

Particularmente adecuados aquí son los dioles cicloalifáticos, como por ejemplo bis-(4-hidroxiciclohexano)isopropilideno, tetrametilciclobutandiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandiol, ciclooctandiol o norbornandiol.

Los poliuretanos que pueden emplearse según la invención se obtienen mediante reacción entre sí de los componentes (a), (b) y (c).

En tal caso, la composición molar (a):(b):(c) por 3 mol de grupos isocianato reactivos en (a) por lo regular es tal como sigue:

(b) 1,5 - 3,0, preferiblemente 1,5 - 2,5, particularmente preferible 1,5 - 2,0 y principalmente 1,6-1,8 mol de grupos reactivos frente isocianato, así como

(c) 0 - 1,5, preferiblemente 0,5 - 1,5 particularmente preferible 0,7 - 1,5 y principalmente 0,8 - 1,5 mol de grupos reactivos frente a isocianato.

Al usar los poliuretanos en sistemas acuosos preferentemente reaccionan sustancialmente todos los grupos isocianato presentes.

La formación del producto de adición del compuesto que contienen grupos de isocianato y el compuesto que contiene grupos reactivos frente a los grupos isocianato se efectúa por lo regular mezclando los componentes en cualquier secuencia, opcionalmente a temperatura elevada.

En tal caso preferiblemente en el compuesto que contiene grupos reactivos frente a isocianato se adicionan al compuesto que contienen grupos isocianato, preferiblemente en varios pasos.

Particularmente preferible el compuesto que contienen grupos isocianato se carga previamente y se adicionan los compuestos que contienen grupos reactivos frente al isocianato. El compuesto (a) que contiene grupos isocianato se carga previamente y a continuación se adiciona (b). Después, pueden adicionarse opcionalmente otros componentes deseados.

Por lo regular la reacción se realiza la reacción a temperaturas entre 5 y 100 °C, preferiblemente entre 20 a 90 °C y particularmente preferible entre 40 y 80 °C y principalmente entre 60 y 80 °C.

En tal caso se opera preferiblemente en condiciones anhidras.

Anhidro en este caso significa que el contenido de agua en el sistema de reacción no es más de 5% en peso, preferiblemente no más de 3% en peso y particularmente preferible no más de 1% en peso.

5 A fin de contener una polimerización de los enlaces dobles capaces de polimerización, preferiblemente se opera bajo un gas que contiene oxígeno, particularmente preferible aire o mezclas de aire con nitrógeno.

Como gas que contiene oxígeno puede usarse preferiblemente aire o una mezcla de oxígeno o aire y gas inerte en condiciones de empleo. Como gas inerte pueden usarse nitrógeno, helio, argón, monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor de agua, hidrocarburos inferiores o sus mezclas.

10 El contenido de oxígeno del gas que contiene oxígeno puede estar, por ejemplo, entre 0,1 y 22% en volumen, preferiblemente de 0.5 a 20, particularmente preferible 1 a 15, muy particularmente preferible 2 a 10% en volumen y principalmente 4 a 10% en volumen. Obviamente, si se desea también pueden emplearse contenidos superiores de oxígeno.

15 La reacción también puede realizarse en presencia de un solvente inerte, por ejemplo acetona, iso-butilmetilcetona, tolueno, xileno, acetato de butilo acetato de etoxietilo. La reacción se realiza preferiblemente, no obstante, en ausencia de un solvente.

Los (met)acrilatos de uretano tienen preferiblemente un peso molar promedio número de 1000 a 20 000, principalmente de 1000 de 10 000, particularmente preferible 1000 a 4000 g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano y poliestireno como estándar).

20 Los (met)acrilatos de uretano tienen preferentemente un contenido de 1 a 5, particularmente preferible de 2 a 4 moles de grupos de (met)acrilato por 1000 g de uretano-(met)acrilato. Los uretano-éteres de vinilo tienen preferentemente un contenido de 1 a 5, particularmente preferible de 2 a 4 moles de grupos de éter de vinilo por 1000 g de uretano-éter de vinilo.

25 Representa una modalidad preferida de esta invención que los (met)acrilatos de uretano o uretano-éteres de vinilo, preferiblemente uretanoacrilatos, contienen como componente estructural al menos un isocianato cicloalifáticos, es decir un compuesto en el cual al menos un grupo isocianato está enlazado a uno cicloalifático, particularmente preferible IPDI.

30 En otra modalidad preferida se emplean tales compuestos como los descritos en la WO00/39183, página 4, renglón 3 a página 10, renglón 19, cuya divulgación se incorpora por medio de esto al presente documento. Entre estos compuestos particularmente se prefieren aquellos que en calidad de componentes estructurales tienen al menos un isocianato (ciclo)alifático que presenta grupos alofanato y al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo, muy particularmente preferible el producto No. 1 a 9 en la tabla 1 en la página 24 de la WO 00/39183.

Otros compuestos adecuados, curables por radiación son (met)acrilatos de carbonato que contienen en promedio preferiblemente 1 a 5, principalmente 2 a 4, particularmente preferible 2 a 3 grupos de (met)acrilato y muy particularmente preferible dos grupos de (met)acrilato.

35 El peso molecular promedio en número  $M_n$  de los (met)acrilatos de carbonato es preferiblemente de 2000 a 3000 g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como estándar, solvente tetrahidrofurano).

40 Los (met)acrilatos de carbonato pueden obtenerse de manera sencilla mediante transesterificación de ésteres de ácido carbónico con alcoholes polihídricos, preferentemente dihidricos (dioles, por ejemplo hexandiol) y esterificación a continuación de los grupos libres OH con ácido (met)acrílico o incluso transesterificación con ésteres de ácido (met)acrílico, tal como se describe, por ejemplo, en EP-A 92 269. También pueden obtenerse mediante reacción de fosgeno, derivados de urea con alcoholes polihídricos, por ejemplo dihidricos.

De manera análoga también pueden obtenerse carbonatos de éter de vinilo haciendo reaccionar un éter de vinilo de hidroxialquilo con ésteres de ácido carbónico así como opcionalmente alcoholes dihidricos.

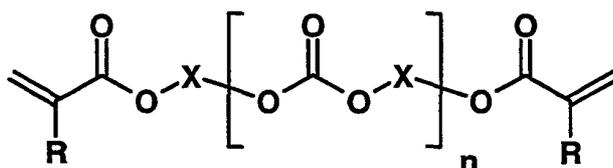
45 También son concebibles (met)acrilatos o ésteres de vinilo de policarbonatospolioles, como el producto de reacción de uno de los mencionados di- o polioles y éster de ácido carbónico así como un (met)acrilato o éter de vinilo que contienen grupos hidroxilo.

Ésteres de ácido carbónico adecuados son, por ejemplo, carbonato de etileno, de 1,2- o 1,3-propileno, ésteres de dimetilo, dietilo o de butilo de ácido carbónico.

(Met)acrilatos adecuados que contienen grupos hidroxilo son, por ejemplo, (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 2- o 3-hidroxi-propilo, mono(met)acrilato de 1,4-butandiol, mono(met)acrilato de neopentilglicol, mono- y di(met)acrilato de glicerina, mono- y di(met)acrilato de trimetilolpropano así como mono-, -di- y -tri(met)acrilato de pentaeritritol.

Éteres de vinilo adecuados que contienen hidroxilo son, por ejemplo, éter de vinilo de 2-hidroxi-etilo y éter de vinilo de 4-hidroxibutilo.

(Met)acrilatos de carbonato particularmente preferidos son aquellos de la fórmula:



En la cual R representa H o CH<sub>3</sub>, X representa un grupo alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> y n representa un número entero de 1 a 5, preferentemente 1 a 3.

R representa preferentemente H y X representa preferentemente alquileo de C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>, por ejemplo 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno o 1,6-hexileno, particularmente preferible alquileo de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>. Muy particularmente preferible X representa alquileo de C<sub>6</sub>.

Preferentemente son (met)acrilatos alifáticos de carbonato.

Los polímeros i) como tales pueden procesarse de modo termoplástico antes de la curación con UV.

Respecto de ii)

Los polímeros insaturados i) pueden usarse en mezclas con compuestos insaturados de bajo peso molecular.

Como compuestos con bajo peso molecular en este contexto se entienden compuestos con un peso molecular promedio número por debajo de 2000 g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como estándar).

Éstos pueden ser, por ejemplo, aquellos compuestos descritos en i), los cuales tienen una masa molar de menos de 2000 g/mol, por ejemplo (met)acrilatos de epóxido con una masa molar de 340, preferiblemente 500 y particularmente preferible 750 hasta por debajo de 2000 g/mol, (met)acrilatos de uretano con una masa molar de 300, preferiblemente de 500 y particularmente preferible 750 hasta por debajo de 2000 g/mol o (met)acrilatos de carbonato con una masa molar de 170, preferiblemente de 250 y particularmente preferible de 500 hasta por debajo de 2000 g/mol.

Se toman en consideración además, por ejemplo, compuestos polimerizables por radicales libres con solamente un grupo copolimerizable etilénicamente insaturado.

Pueden mencionarse, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C y hidrocarburos alifáticos con 2 a 20, preferiblemente 2 a 8 átomos de C y 1 o 2 enlaces dobles.

Como ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico se prefieren aquellos con un residuo de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo.

Principalmente también son adecuadas las mezclas de los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico.

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

Como compuestos vinil aromáticos se toman en consideración, por ejemplo, viniltolueno,  $\alpha$ -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno.

Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilnitrilo.

Éteres de vinilo adecuados son, por ejemplo, éter de vinilmetilo, éter de vinilisobutilo, éter de vinilhexilo y viniloctilo.

- 5 Como hidrocarburos no aromáticos con 2 a 20, preferiblemente 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles olefínicos pueden mencionarse butadieno, isopreno, así como etileno, propileno e isobutileno.

En consideración se toman preferiblemente compuestos polimerizables por radicales libres con varios grupos etilénicamente insaturados.

- 10 Principalmente en este caso se trata de compuestos de (met)acrilato, respectivamente se prefieren los compuestos de acrilato, es decir los derivados del ácido acrílico.

Los compuestos de (met)acrilato preferidos contienen 2 a 20, preferiblemente 2 a 10 y muy particularmente preferible 2 a 6 enlaces dobles etilénicamente insaturados, copolimerizables.

- 15 Como compuestos de (met)acrilato pueden mencionarse ésteres de ácido (met)acrílico y principalmente ésteres de ácido acrílico de alcoholes polihídricos, principalmente de aquéllos que además de los grupos hidroxilos no tienen otros grupos funcionales o en el mejor de los casos contienen grupos de éter. Ejemplos de tales alcoholes son, por ejemplo, alcoholes difuncionales como etilenglicol, propilenglicol y sus representantes condensados superiores, por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, etc., butandiol, pentandiol, hexandiol, neopentilglicol, compuestos fenólicos alcoxilados, como bisfenoles etoxilados o propoxilados, ciclohexandimetanol, alcoholes trifuncionales y de funcionalidad superior, como glicerina, trimetilolpropano, trimetiloetano, neopentilglicol, pentaeritritol, glicerina, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, diglicerol, 1,2-propandiol, etilenglicol, 2,2-dimetil-1,2-etandiol, neopentilglicol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,4-butandiol, butantriol, sorbitol, manitol y los alcoholes correspondientes alcoxilados, principalmente etoxilados y propoxilados.
- 20

- 25 Los productos de alcoxilación pueden producirse de manera conocida mediante reacción de los alcoholes anteriores con óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de iso-butileno y viniloxirano en cualquier secuencia o como mezcla, preferiblemente óxido de etileno y/o de propileno y particularmente preferible óxido de etileno. El grado de alcoxilación preferentemente es, según el grupo hidroxilo, de 0 a 10, es decir 1 mol de grupo hidroxilo puede alcoxilarse preferentemente con hasta 10 moles de óxido de alquileo.

- 30 Los poliéteralcoholes que contienen grupos de éter de vinilo se obtienen de modo correspondiente, por ejemplo, mediante reacción de éteres de hidroxialquilvinilo con óxidos de alquileo.

Los poliéteralcoholes que contienen grupos de ácido (met)acrílico pueden obtenerse, por ejemplo, mediante transesterificación de ésteres de ácido metacrílico con los poliéteralcoholes, mediante esterificación de los poliéteralcoholes con ácido (met)acrílico o mediante empleo de (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo tal como se describe en (b).

- 35 Poliéteralcoholes preferidos son polietilenglicoles con una masa molar entre 106 y 2000, preferiblemente entre 106 y 898, particularmente preferible entre 238 y 678.

Además, como poliéteralcoholes pueden emplearse poli-THF con una masa molar entre 162 y 2000 así como poli-1,3-propandiol con una masa molar entre 134 y 1178.

- 40 Como compuestos de (met)acrilato pueden mencionarse además poliéster-(met)acrilatos, en cuyo caso se trata de los ésteres de ácido metacrílico de poliésteroles.

- 45 Poliéster-poliolios son conocidos, por ejemplo, de la Enciclopedia de Ullmann de la química industrial, 4ª. Edición, volumen 19, página 62 a 65. Preferiblemente se emplean poliésterpoliols que se obtienen mediante la reacción de alcoholes dihidricos con ácidos carboxílicos dibásicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres también pueden usarse los anhídridos correspondientes de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores o sus mezclas para la producción de los poliésterpoliols. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y opcionalmente, por ejemplo, sustituirse por átomos de halógeno y/o ser insaturados. Como ejemplos de éstos pueden mencionarse:

ácido oxálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecandioico, ácido o-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido azelaico, ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico o ácido tetrahidroftálico, ácido subérico, ácido azelaico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídridos de ácido hexahidroftálico, anhídridos de ácido tetracloro-ftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, anhídridos de ácido maleico, ácidos grasos diméricos, sus isómeros y productos de hidrogenación, así como derivados esterificables, tales como anhídridos o ésteres de dialquilo, por ejemplo pueden emplearse ésteres de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente ésteres de dimetilo, dietilo o o-butilo, de los ácidos mencionados. Se prefieren ácidos dicarboxílicos de la fórmula general HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-COOH, en cuyo caso y es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20, particularmente preferible ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecandicarboxílico.

Para la producción de los poliesteres, como alcoholes polihídricos pueden considerarse 1,2-propandiol, etilenglicol, 2,2-dimetil-1,2-etandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 3-metilpentan-1,5-diol, 2-etilhexan-1,3-diol, 2,4-dietiloctan-1,3-diol, 1,6-hexandiol, poli-THF una masa molar entre 162 y 2000, poli-1,3-propandiol con una masa molar entre 134 y 1178, poli-1,2-propandiol con una masa molar entre 134 y 898, polietilenglicol con una masa molar entre 106 y 458, neopentilglicol, éster de neopentilglicol y ácido hidroxipiválico, 2-etil-1,3-propandiol, 2-metil-1,3-propandiol, 2,2-bis(4-hidroxi-ciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexandimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandiol, trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloletano, neopentilglicol, pentaeritritol, glicerina, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomaltol.

Se prefieren alcoholes de la fórmula general HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-OH, en cuyo caso x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20. Se prefieren etilenglicol, butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol, octan-1,8-diol y dodecan-1,12-diol. Además, se prefieren neopentilglicol.

Además, también se consideran policarbonato-dioles, tal como pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes con bajo peso molecular mencionados como componentes estructurales para los poliésterpolioles.

Son adecuados también poliesterdioles a base de lactonas, en cuyo caso son homo- o copolímeros de lactonas, preferiblemente son productos de adición de lactonas, que tienen grupos hidroxilo ubicados en el extremo, a moléculas iniciadores difuncionales adecuadas. Como lactonas se toman en consideración aquellas que se derivan de compuestos de la fórmula general HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-COOH, donde z es un número de 1 a 20 y átomos de H de una unidad de metileno también puede estar sustituido por un residuo de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Ejemplos son ε-caprolactona, β-propiolactona, gamma-butirolactona y/o metil-ε-caprolactona, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 6-hidroxi-2-naftalenocarboxílico o pivalolactona así como sus mezclas. Componentes iniciadores adecuados son, por ejemplo, los alcoholes dihidricos con bajo peso molecular mencionados previamente como componentes estructurales. Los polímeros correspondientes de la ε-caprolactona son particularmente preferibles. Incluso los poliesterdioles o polieterdioles inferiores pueden emplearse como iniciadores para la producción de los polímeros de lactonas. En lugar de los polímeros de lactonas también pueden emplearse los correspondientes policondensados, químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

Poliester(met)acrilatos pueden producirse en varias etapas o incluso en una sola etapa, tal como se describe en la EP 279 303, a partir de ácido acrílico, ácido policarboxílico, polioli.

Respecto de iii)

Como polímeros termoplásticos saturados son adecuados, por ejemplo, polimetilmetacrilato, poliestireno, polimetilmetacrilato resistente a los golpes, poliestireno resistente a los golpes, policarbonato, poliuretanos.

La capacidad de curar por radiación se garantiza mediante la adición de un compuesto curable por radiación, etilénicamente insaturado. Este puede ser uno de los compuestos descritos en los puntos i) y/o ii).

Los aglutinantes (respecto del contenido de sólidos, es decir sin la presencia de solventes) tienen por lo regular la siguiente composición:

i) al menos 20% en peso, preferiblemente al menos 30% en peso, particularmente preferible al menos 50, muy particularmente preferible al menos 60, principalmente al menos 75 y especialmente al menos 80% en peso y hasta 100% en peso, preferiblemente hasta 98% en peso, particularmente preferible hasta 95, muy particularmente preferible hasta 90 y principalmente hasta 85% en peso,

ii) por ejemplo hasta 70% en peso, preferiblemente hasta 50% en peso, particularmente preferible hasta 25% en peso, muy particularmente preferible hasta 10, especialmente hasta 5% en peso y especialmente 0% en peso.

iii) por ejemplo hasta 50% en peso, preferiblemente hasta 25% en peso, particularmente preferible hasta 10% en peso, muy particularmente preferible hasta 5% en peso y principalmente 0% en peso, con la condición de que la suma siempre sea de 100% en peso.

5 Característica esencial del aglutinante i) a iii) es que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del aglutinante está por debajo de 50 °C, preferentemente por debajo de 20 °C, particularmente preferible por debajo de 10 °C. En general, la  $T_g$  no sobrepasa un valor de -60 °C. (Los datos se refieren al aglutinante antes de la curación por radiación.)

La temperatura de transición vítrea  $T_g$  del aglutinante se determina con el método de DSC (Differential Scanning Calorimetry o calorimetría de barrido diferencial) de acuerdo con la ASTM 3418/82.

10 La cantidad de los grupos curables, es decir etilénicamente insaturados, es según la invención de más de 2 mol/kg, preferiblemente de más de 2 mol/kg a 8 mol/kg, particularmente preferible de al menos 2,1 mol/kg a 6 mol/kg, muy particularmente preferible de 2,2 a 6, principalmente de 2,3 a 5 y especialmente de 2,5 a 5 mol/kg del aglutinante (sólido), es decir sin agua u otro solvente.

El aglutinante (opcionalmente con solvente contenido) tiene preferiblemente una viscosidad de 0,02 a 100 Pas a 25 °C (determinada en viscosímetro de rotación).

15 En una modalidad preferida de la presente invención, el material curable por radiación de la invención no contiene más de 10% en peso de compuestos que tienen solamente un grupo curable, preferiblemente no más de 7.5% en peso, particularmente preferible no más de 5% en peso, muy particularmente preferible no más de 2.5% en peso, principalmente no más de 1% en peso y especialmente 0% en peso. El empleo de compuestos con dos o más grupos curables conduce en los materiales curables por radiación de la invención a una densidad de reticulación elevada, la cual conduce a propiedades de laca divas tales como la resistencia rasguños, dureza y/o resistencia a productos químicos.

20 Los materiales curables por radiación pueden contener otros componentes. Principalmente pueden mencionarse principalmente fotoiniciadores, agentes de nivelación y estabilizadores. En el caso de aplicaciones en exteriores, es decir para revestimientos que están expuestos directamente a la luz del día, los materiales contienen principalmente absorbentes de ultravioleta y trampas de radicales libres.

Como acelerantes de la curación térmica posterior pueden usarse, por ejemplo, octoato de estaño, octoato de cinc, laurato de dibutil estaño o diaza[2.2.2]bicyclooctano.

30 Los fotoiniciadores pueden ser, por ejemplo, fotoiniciadores conocidos por el experto en la materia, por ejemplo aquellos mencionados en "Advances in Polymer Science", Volumen 14, Springer Berlin 1974 o en K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints (Química y tecnología de la formulación UV y EB para revestimientos, tintes y pinturas), Volumen 3; Fotoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization (Fotoiniciadores para polimerización por radicales libres y por cationes), P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, Londres.

35 En consideración se toman, por ejemplo, mono- o bisacilfosfinóxidos, tal como se describen, por ejemplo, en la EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196 18 720, EP-A 495 751 o EP-A 615 980, por ejemplo 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfinóxido (Lucirin® TPO de BASF AG), etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato (Lucirin® TPO L de BASF AG), bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfinóxido (Irgacure® 819 de Ciba Spezialitätenchemie), benzofenonas, hidroxiacetofenonas, ácido fenilgloxiílico y sus derivados o mezclas de estos fotoiniciadores. Como ejemplos pueden mencionarse benzofenona, acetofenona, acetonaftoquinona, metiletilcetona, valerofenona, hexanofenona,  $\alpha$ -fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, 4-morfolinodeoxibenzoína, p-diacetilbenceno, 4-amino-benzofenona, 4'-metoxiacetofenona,  $\beta$ -metilanttraquinona, ter-butilanttraquinona, ésteres de ácido anttraquinonacarboxílico, benzaldehído,  $\alpha$ -tetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 10-tioxantenona, 3-acetilfenantreno, 3-acetilindol, 9-fluorenona, 1-indanona, 1,3,4-triacetilbenceno, tioxanten-9-ona, xanten-9-ona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2,4-di-iso-propiltioxantona, 2,4-dicloritioxantona, benzoína, éter de benzoin-iso-butilo, cloroxantenona, éter de benzoin-tetrahidropiraniolo, éter de benzoin-metilo, éter de benzoin-etilo, éter de benzoin-butilo, éter de benzoin-iso-propilo, éter de 7-H-benzoin-metilo, benz[de]anttraquen-7-ona, 1-naftaldehído, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-clorbenzofenona, cetona de Michler, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloracetofenona, 1-hidroxiacetofenona, acetofenondimetilcetal, o-metoxibenzofenona, trifenilfosfina, tri-o-tolilfosfina, benz[a]anttraquen-7,12-diona, 2,2-dietoxiacetofenona, bencilcetalea, como bencildimetilcetal, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino-propan-1-ona, anttraquinonas como 2-metilanttraquinona, 2-etilanttraquinona, 2-ter-butilanttraquinona, 1-cloroanttraquinona, 2-amilanttraquinona y 2,3-butandiona.

También son adecuados los fotoiniciadores que no dan coloración amarilla o tan poca coloración amarilla del tipo de éster de ácido fenilgloxálico, tal como se describe en las DE-A 198 26 712, DE-A 199 13 353 o WO 98/33761.

Los absorbentes de UV convierten la radiación UV en energía calorífica. Los absorbentes de UV conocidos son hidroxibenzofenona, benzotriazoles, ésteres de ácido cinámico o oxalanilidas.

- 5 Las trampas de radicales enlazan los radicales formados como intermediarios. Las trampas de radicales libres importantes son aminas estéricamente impedidas, las cuales son conocidas como HALS (Hindered Amine Light Stabilizers o estabilizadores de luz de aminas impedidas).

10 Para aplicaciones externas, el contenido de absorbentes de UV y de trampas de radicales libres es en total, preferiblemente, de 0.1 a 5 partes en peso, particularmente preferible 0.5 a 4 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de los compuestos curables por radiación.

Por lo demás, el material curable por radiación también puede contener, además de los compuestos curables por radiación, compuestos que aportan a la curación mediante otras reacciones químicas. Se toman en consideración, por ejemplo, poliisocianatos que se reticularan con grupos hidroxilo o amino.

15 El material curable por radiación puede estar presente de manera anhidra y libre de solvente, como una solución o como una dispersión.

Se prefieren materiales curables por radiación que sean anhidros y libres de solvente o soluciones acuosas o dispersiones acuosas.

Particularmente se prefieren materiales anhidros y libres de solvente.

Los materiales curables por radiación pueden moldearse de manera termoplástica y pueden extrudirse.

20 Los anteriores materiales curables por radiación forman la capa de cubierta. La capa de cubierta (después de secarse y curar) es preferiblemente de 10 a 100  $\mu\text{m}$ .

Capa de sustrato

La capa de sustrato sirve como soporte y debe garantizar una dureza y resistencia altas duraderas de todo el material laminado.

25 La capa de sustrato se compone preferentemente de un polímero termoplástico, principalmente polimetilmetacrilatos, polibutilmetacrilatos, polietilentereftalatos, polibutilentereftalatos, polivinilidencloruros, polivinilcloruros, poliésteres, poliolefinas, copolímeros de acrilonitrilo-etileno-propileno-dieno-estireno (A-EPDM), poliéterimididas, poliétercetonas, polifenilensulfuros, polifenilenoéter o sus mezclas.

30 Además, también pueden mencionarse polietileno, polipropileno, poliestireno, polibutadieno, poliésteres, poliamidas, poliéteres, policarbonatos, polivinilacetales, poliacrilonitrilo, poliacetales, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), resinas fenólicas, resinas de urea, resinas de melamina, resinas alquídicas, resinas epoxídicas o poliuretanos, sus copolímeros en bloque o injertados y mezclas de los mismos.

35 Preferiblemente pueden mencionarse plásticos de ABS, AES, AMMA, ASA, EP, EPS, EVA, EVAL, HDPE, LDPE, MABS, MBS, MF, PA, PA6, PA66, PAN, PB, PBT, PBTP, PC, PE, PEC, PEEK, PEI, PEK, PEP, PES, PET, PETP, PF, PI, PIB, PMMA, POM, PP, PPS, PS, PSU, PUR, PVAC, PVAL, PVC, PVDC, PVP, SAN, SB, SMS, UF, UP (abreviados de acuerdo con la DIN 7728) y policetonas alifáticas.

40 Sustratos secularmente preferidos son olefinas tales como, por ejemplo, PP (polipropileno), que puede ser isotáctico, sindiotáctico o atáctico y puede estar opcionalmente no orientado u orientado mediante estiramiento uniaxial o biaxial, SAN (copolímero de estireno-acrilonitrilo), PC (policarbonatos), PMMA (polimetilmetacrilatos), PBT (poli(butilentereftalato)s), PA (poliamidas), ASA (copolímeros de acrilonitrilo-estireno-ésteres de acrílico) y ABS (copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno), así como sus mezclas físicas (mezclas). Particularmente se prefieren PP, SAN, ABS, ASA así como mezclas de ABS o ASA con PA o PBT o PC.

Muy particularmente se prefiere ASA, principalmente de acuerdo con DE 19 651 350 y la mezcla ASA/PC. Asimismo se prefiere polimetilmetacrilato (PMMA) o PMMA endurecido.

45 El grosor de la capa es preferiblemente de 50  $\mu\text{m}$  a 5 mm. El grosor de la capa es de 100 a 1000  $\mu\text{m}$ , principalmente de 100 a 500  $\mu\text{m}$  particularmente preferible, ante todo, si el respaldo de la capa de sustrato ha sido aspergido.

El polímero de la capa de sustrato puede contener aditivos. Principalmente se toman en consideración materiales de carga o fibras. La capa de sustrato también puede tinturarse y servir de esta manera, al mismo tiempo, como capa colorante.

Otras capas

- 5 La lámina puede contener otras capas además de la capa de cubierta y la capa de sustrato.

Se toman en consideración, por ejemplo, capas intermedias colorantes u otras capas hechas de material termoplástico (capas intermedias termoplásticas) las cuales refuerzan la lámina o sirven como capas de separación, tal como se conoce, por ejemplo, de la WO 2004/009251.

- 10 Las capas intermedias termoplásticas pueden estar compuestas de los polímeros descritos antes para la capa de sustrato.

Principalmente se prefiere polimetilmetacrilato (PMMA), preferentemente PMMA modificado para resistencia a golpes. También pueden mencionarse poliuretano. Las capas colorantes también pueden estar compuestas de los polímeros mencionados. Contienen tintes o pigmentos que están distribuidos en la capa de polímero.

- 15 Una lámina preferida tiene, por ejemplo, la siguiente estructura de capas, en cuyo caso la secuencia alfabética corresponde a la disposición espacial:

A) capa de cubierta

B) capa intermedia termoplástica (opcional)

C) capa intermedia colorante (opcional)

D) capa de sustrato

- 20 E) capa adhesiva (opcional)

A la parte posterior de la capa de sustrato (es decir a la parte enfrentada al objeto que va a recubrirse) puede aplicarse una capa de adhesivo, en caso que la lámina tenga que pegarse sobre el sustrato.

- 25 Sobre la capa de cubierta transparente puede aplicarse una capa de protección, por ejemplo una lámina pelable que impiden un curado no intencionado. El grosor puede ser, por ejemplo, de 50 a 100  $\mu\text{m}$ . La capa protectora puede consistir, por ejemplo, de polietileno o politereftalato. La capa protectora puede retirarse antes de irradiarse.

Sin embargo, la irradiación también puede efectuarse a través de la capa protectora y para este propósito la capa protectora tiene que ser transparente en el rango de longitud de onda de la irradiación.

El grosor total de la lámina es preferiblemente de 50 a 1000  $\mu\text{m}$ .

Producción de la placa o película laminada

- 30 La producción de un laminado a partir de las capas B) a D) puede efectuarse, por ejemplo, mediante coextrusión de todas o de algunas de las capas.

- 35 Para la coextrusión, los componentes individuales se hacen fluidos en el extrusor y se ponen en contacto uno con otro por medio de aparatos especiales de modo que las láminas resulten con la secuencia de capas descrita antes. Por ejemplo, los componentes pueden coextrudirse mediante una boquilla de ranura ancha. Este método se ilustra en la EP-A2-0 225 500. Como complemento al método aquí descrito también pueden emplearse la llamada coextrusión-adaptadora.

- 40 El laminado puede producirse mediante métodos convencionales, por ejemplo mediante coextrusión, tal como se describió antes, o mediante laminación de las capas, por ejemplo en una rendija capaz de calentarse. Primero puede producirse un laminado de las capas con excepción de la capa de cubierta y después aplicarse la capa de cubierta de acuerdo con métodos habituales.

En la extrusión (incluida la coextrusión) de los materiales curables por radiación, la preparación de los materiales curables por radiación mezclando los componentes y la producción de la capa de cubierta pueden efectuarse en una operación.

5 Para este propósito, los componentes termoplásticos, por ejemplo polímeros insaturados i) o polímeros saturados en iii) (véase antes) se funden primero en el extrusor. La temperatura de fusión necesaria depende de los respectivos polímeros. Preferentemente, después de la operación de fundición, pueden dosificarse los otros componentes, principalmente los compuestos con bajo peso molecular ii) curables por radiación (véase antes). Los compuestos actúan como plastificantes de modo que se disminuye la temperatura a la cual el material está presente como material fundido. La temperatura al adicionar el compuesto curable por radiación tiene que encontrarse principalmente por debajo de una, así llamada, temperatura crítica, a la cual se efectúa un curado térmico del compuesto curable por radiación. La temperatura crítica puede determinarse fácilmente mediante una medición calorimétrica, es decir de la absorción de calor con temperatura creciente de modo correspondiente a la determinación arriba descrita de la temperatura de transición vítrea.

10 El material curable por radiación se extrude luego directamente como capa de cubierta sobre el laminado existente o, en caso de la coextrusión, con capas de laminado. Por medio de la extrusión se obtiene la placa o lámina de capas de laminado.

15 El material curable por radiación puede aplicarse de manera sencilla, por ejemplo aspergiendo, emplasteciendo, aplicando con raspador, con cepillo, con rodillo, con cilindro, mediante fundición, laminado, etc. sobre la capa de sustrato o sobre el laminado, y opcionalmente secarse.

20 La capa cubierta es resistente al bloqueo, es decir no es pegajosa y puede reticularse por radiación. La placa o la lámina de laminado pueden moldearse mediante un método termoplástico. Si se desea, puede colocarse una capa protectora (película protectora) sobre la capa de cubierta directamente después de la producción de la placa o película laminada.

La placa o lámina de capas laminadas tiene un alto brillo y buenas propiedades mecánicas. Casi no se observa formación de desgarros.

La capacidad de extensión de la placa o lámina de capas laminadas es preferentemente de al menos 100%, con base en el estado no extendido (a 140 °C, a un espesor de 30 µm).

#### 25 Métodos de uso

La lámina puede almacenarse sin curado parcial (tal como se describe en la EP-A2 819 516) hasta la aplicación subsiguiente.

No se observa o casi no se observa pegajosidad o empeoramiento de las propiedades de aplicación industrial antes del uso subsiguiente. La lámina se usa preferiblemente como agente de recubrimiento.

30 En tal caso, primero se efectúa el recubrimiento del sustrato y después el curado de la capa de cubierta mediante radiación.

El recubrimiento puede efectuarse pegando la lámina a los sustratos. La lámina está provista preferentemente para este propósito con la capa de adhesivo sobre el lado de respaldo de la capa de sustrato. Sustratos adecuados son tales como madera, plástico, metal.

35 El recubrimiento también puede efectuarse aspergiendo el respaldo de la lámina. Para este propósito, la lámina se embute preferentemente en un dado de embutición y el lado de respaldo de la capa de sustrato se asperge con la composición plástica. La composición plástica es, por ejemplo, un polímero como los que se describieron antes en la descripción de la capa de sustrato o, por ejemplo, poliuretano, principalmente espuma de poliuretano. Los polímeros pueden contener aditivos, principalmente, por ejemplo, fibras tales como fibras de vidrio o materiales de carga.

40 El curado por radiación de la capa cubierta se efectúa en tal caso preferentemente después de la operación de embutición y particularmente preferible después de asperger el respaldo de la lámina.

El curado por radiación se efectúa con luz rica en energía, por ejemplo luz ultravioleta o rayo de electrones. El curado por radiación puede efectuarse a temperaturas más altas. En este caso se prefiere una temperatura por encima de la  $T_g$  del aglutinante curable por radiación.

45 Curado por radiación significa aquí la polimerización por radicales libres de compuestos polimerizables a causa de una radiación electromagnética y/o corpuscular, preferentemente luz ultravioleta en el rango de longitudes de onda de  $\lambda=200$  a 700 nm y/o radiación de electrones en el rango de 150 a 300 keV y particularmente preferible con una dosis de radiación de al menos 80, preferiblemente 80 a 3000 mJ/cm<sup>2</sup>.

Además de un curado por radiación, también pueden involucrarse otros mecanismos de curado, por ejemplo curado térmico, de humedad, químico y/o oxidativo.

5 Los agentes de recubrimiento pueden aplicarse de acuerdo con los más diversos métodos de aspersión, tales como, por ejemplo, aire comprimido, sin aire o métodos de aspersión electrostática usando aparatos de aspersión mono- o bicomponentes, pero también aspergiendo, emplasteciendo, aplicando con raspador, con cepillo, con rodillo, con cilindro, mediante fundición, laminado, aspersión del respaldo o coextrusión una o varias veces.

El espesor de recubrimiento es por lo regular de aproximadamente 3 a 1000 g/m<sup>2</sup> y preferentemente de 10 a 200 g/m<sup>2</sup>.

10 El secado y el curado de los recubrimiento se efectúa en general en condiciones normales de temperatura, es decir sin calentar el recubrimiento. Las mezclas según la invención pueden emplearse, no obstante, para la producción de recubrimientos que se secan y curan después de aplicación a temperatura elevada, por ejemplo a 40-250 °C, preferentemente 40-150 °C, y principalmente a 40 hasta 100 °C. Esto está limitado por la termoestabilidad del sustrato.

15 Además, se divulga un método para recubrir sustratos en el que el material de recubrimiento según la invención o formulaciones de recubrimiento que lo comprenden, a las cuales se han adicionado opcionalmente resinas curables por calor, se aplican al sustrato, se secan y luego curan por medio de rayo de electrones o exposición a ultravioleta en una atmósfera que contiene oxígeno o preferiblemente en un gas inerte, opcionalmente a temperaturas tan altas como la temperatura de secado.

20 El proceso para el recubrimiento de sustratos también puede realizarse de tal manera que después de la aplicación del material de recubrimiento según la invención, o de las formulaciones de recubrimiento, se efectúa primero una irradiación con rayo de electrones o luz ultravioleta bajo oxígeno o preferiblemente bajo un gas inerte a fin de lograr un curado preliminar; a continuación se efectúa un tratamiento térmico a temperaturas de hasta 160 °C, preferiblemente entre 60 y 160 °C y luego se efectúa un curado final por medio de rayo de electrones o luz ultravioleta bajo oxígeno o preferiblemente bajo gas inerte.

25 Si varias capas del material de recubrimiento se aplican una sobre otra, el secado y/o el curado por radiación pueden efectuarse, opcionalmente, después de cada operación de recubrimiento.

30 Como fuentes de radiación para el curado por radiación son adecuadas, por ejemplo, las lámparas de mercurio de baja presión, lámparas de mercurio de media presión con lámparas de alta presión y tubos fluorescentes, lámparas de impulso, lámparas de haluro metálico, aparatos de flash de electrones, por lo cual es posible un curado por radiación sin fotoiniciador, o lámparas de excimer. El curado por radiación se efectúa por la acción de radiación de alta energía, es decir radiación ultravioleta o luz del día, preferiblemente luz en el rango de longitud de onda de  $\lambda=200$  a 700 nm, particularmente preferible de  $\lambda=200$  a 500 nm y muy particularmente preferible  $\lambda=250$  a 400 nm, o mediante radiación con electrones ricos en energía (radiación de electrones; 150 a 300 keV). Como fuentes de radiación sirven, por ejemplo, lámparas de vapor de mercurio a presión alta, láseres, lámparas de pulsos (luz de flash), lámparas de halógeno o lámparas de excimer. La dosis de radiación habitualmente suficiente para la reticulación en el caso de curado con ultravioleta se encuentra en el rango de 80 a 3000 mJ/cm<sup>2</sup>.

35 Obviamente, también puede usarse una pluralidad de fuentes de radiación para el curado, es decir de dos a cuatro.

Éstas también pueden emitir en rangos respectivamente diferentes de longitud de onda.

40 El secado y/o el tratamiento térmico también pueden efectuarse adicionalmente a un lugar del tratamiento térmico mediante radiación NIR, en cuyo caso radiación NIR aquí significa radiación electromagnética en el rango de longitudes de onda de 760 nm hasta 2.5  $\mu$ m, preferiblemente desde 900 hasta 1500 nm.

45 La irradiación también puede realizarse opcionalmente excluyendo oxígeno, por ejemplo en una atmósfera de gas inerte. Como gases inertes son adecuados preferiblemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o gases de combustión. Además, la irradiación puede efectuarse cubriendo el material de recubrimiento con medios transparentes. Medios transparentes son, por ejemplo, películas plásticas, vidrio o líquidos, por ejemplo agua. Particularmente se prefiere la irradiación de la manera descrita en la DE-A1 199 57 900.

Si los agentes de reticulación que efectúan reticulación térmica adicional, por ejemplo isocianatos, también están presentes, la reticulación térmica puede llevarse a cabo, por ejemplo, simultáneamente o después del curado por radiación, incrementando la temperatura a 150 °C, preferiblemente a 130 °C.

50 Campo de aplicación y ventajas

5 Las láminas pueden usarse para recubrimiento de piezas moldeadas. En tal caso son adecuadas todas las piezas moldeadas. Particularmente se prefiere usar las láminas para recubrimiento de piezas moldeadas en las cuales son importantes muy buenas propiedades de superficie, una alta resistencia a la intemperie así como una buena resistencia a la luz ultravioleta. Las superficies obtenidas son además muy resistentes a rasguños y tienen buena resistencia a la pérdida de recubrimiento, de modo que se impide de manera confiable una destrucción de las superficies por rasguño o desprendimiento de las superficies. De esta manera, las piezas moldeadas son un campo de aplicación preferido para el uso en exteriores, por fuera de los edificios. Principalmente se emplean las láminas para recubrir piezas de vehículos automotores, por ejemplo guardabarros, paneles de puerta, parachoques, alerones, baberos o faldas, como también espejos exteriores.

10 Una ventaja de la presente invención es que los materiales de recubrimiento según la invención tienen gran dureza en combinación con alta elasticidad, dependiendo de la composición, lo cual hace dichos materiales de recubrimiento particularmente adecuados para acabados que están expuestos a tensiones altas y que sin embargo no pueden descascararse. Ejemplos de estos son acabados sobre parachoques, alerones o umbrales de puertas.

15 Otras composiciones de la invención tienen dureza extremadamente alta en combinación con elasticidad aceptable lo cual las hace particularmente adecuadas para acabados en grandes áreas que están sometidas a poco estrés, tal como por ejemplo en techos de carros, capós o puertas.

En este documento los datos de ppm y de porcentaje se refieren a porcentaje y ppm en peso, siempre que no se indique algo diferente.

Los siguientes ejemplos deben ilustrar la invención pero no limitarla a estos ejemplos.

20 **Ejemplos**

Se emplearon los siguientes compuestos:

Isocianurato (Basonat® HI 100 de la empresa BASF): poliisocianato (isocianurato) a base de hexametildiisocianato con un contenido de NCO según DIN EN ISO 11909 de 21,5-22,5 %

25 Biureta (Basonat® HB 100 de la empresa BASF): poliisocianato (biureta) a base de hexametildiisocianato con un contenido de NCO según DIN EN 11909 de 22 - 23 %

Isocianurato (Vestanat® T 1890 de la empresa Degussa): poliisocianato (isocianurato) a base de isofoforondiisocianato con un contenido de NCO según DIN EN ISO 11909 de 11,7 -12,3 %

30 Luprafen® VP 9327: Poliesterol de BASF AG de ácido adípico / ciclohexandimetanol / ácido isoftálico con una masa molar promedio de 800 g/mol Pentaeritritol, mezclas de tri- y -tetraacrilato, producto comercial de la empresa UCB, número OH de 103 mg KOH/g

Alofanato obtenido de hexametildiisocianato y acrilato de hidroxietilo, descrito en la WO 00/39183 página 24, cuadro 1.

**Ejemplo 1**

35 Bis-(4-hidroxiclohexan)-isopropilideno y Luprafen® VP 9327 se dispersaron de manera gruesa en acrilato de hidroxietilo y pentaeritritol-tri/tetra-acrilato a 60°C mientras se removía. A esta suspensión se adicionaron los isocianatos, éter mono metílico de hidroquinona, 1,6-di-ter-butyl-para-cresol y acetato de butilo. Después de adicionar dilaurato de dibutilestaño se calentó la mezcla. A una temperatura interna de 75 °C se removió varias horas hasta que el valor de NCO de la mezcla de reacción ya prácticamente no se modificó más. Luego, se efectuó la adición de metanol hasta lograr un valor de NCO de 0%.

40 La composición fue tal como sigue:

Bis-(4-hidroxiclohexan)-isopropilideno	94,88 g (30 % molar de OH)
Luprafen® VP 9327	105,50 g (10 % molar de OH)
Acrilato de hidroxietilo	79,75 g (27,5 % molar de OH)
Pentaeritritol-tri/tetra-acrilato	389,13 g (27,5 % molar de OH)

## ES 2 528 658 T3

	Isocianurato (basado en HDI)	262,08 g (55 % molar de NCO)
	Isocianurato (basado en IPDI)	273,15 g (45 % molar de NCO)
	Éter monometílico de hidroquinona	0,602 g (0,05 % sobre sólido)
	1,6-di-ter-Butil-para-cresol	1,204 g (0,1 % sobre sólido)
5	Acetato de butilo	516,21 g (70 % de sólidos)
	Dilaurato de dibutilestaño	0,241 g (0,02 % sobre sólido)
	Metanol	10,65 g (5 % molar de OH)

Propiedades del aglutinante no curado:

$T_g = 18,3^\circ\text{C}$ ,  $\eta = 40\text{-}50 \text{ Pa}\cdot\text{s}/\text{RT}$ , densidad de enlace doble = 2,56 mol/kg (al 100 %)

10 Propiedades de la laca transparente curada:

Brillo residual relativo 57,40 % de acuerdo con el método de ensayo de AMTEC-Kistler

### Ejemplo 2

15 Bis-(4-hidroxiciclohexan)-isopropilideno se dispersó de manera gruesa en acrilatos de hidroxietilo y pentaeritritol-tri/tetra-acrilato a  $60^\circ\text{C}$  mientras se removía. A esta suspensión se adicionaron los isocianatos, éter monometílico de hidroquinona, 1,6-di-ter-butyl-para-cresol y acetato de butilo. Después de adicionar dilaurato de dibutilestaño se calentó la mezcla. A temperatura interna de  $75^\circ\text{C}$  se removió varias horas hasta que el valor de NCO de la mezcla de reacción prácticamente ya no cambiara más. Luego se efectuó la adición de metanol hasta que el valor de NCO alcanzó 0%.

	Bis-(4-hidroxiciclohexan)-isopropilideno	63,25 g (40 % molar de OH)
20	Acrilatos de hidroxietilo	39,88 g (27,5 % molar de OH)
	Pentaeritritol-tri/tetra-acrilato	194,81 g (27,5 % molar de OH)
	Isocianurato (basado en HDI)	89,34 g (37,5 % molar de NCO)
	Biureta (basado en HDI)	92,87 g (37,5 % molar de NCO)
	Isocianurato (basado en IPDI)	75,88 g (25 % molar de NCO)
25	Éter monometílico de hidroquinona	0,278 g (0,05 % sobre sólido)
	1,6-di-ter-butyl-para-Cresol	0,556 g (0,1 % sobre sólido)
	Acetato de butilo	238,30 g (70 % de sólidos)
	Dilaurato de dibutilestaño	0,222 g (0,04 % sobre sólido)
	Metanol	4,46 g (5 % molar de OH)

30 Propiedades del aglutinante no curado:

$T_g = 13,2^\circ\text{C}$ ,  $\eta = 47 \text{ Pa}\cdot\text{s}/\text{RT}$ , densidad de enlace doble = 2,8 mol/kg (al 100 %)

Propiedades de la laca transparente curada:

Brillo residual relativo 57,00 % según el método de ensayo de AMTEC-Kistler

**Ejemplo 3**

5 Bis-(4-hidroxiciclohexan)-isopropilideno se dispersó de manera gruesa en acrilatos de hidroxietilo y pentaeritritol-tri/tetra-acrilato a 60°C mientras se removía. A esta dispersión se adicionaron los isocianatos, éter monometílico de hidroquinona, 1,6-di-ter-butil-para-cresol y acetato de butilo. Después de adicionar dilaurato de dibutilestaño se calentó la mezcla. A temperatura interna de 75°C se removió por varias horas hasta que el valor de NCO prácticamente ya no cambio más. Luego se efectuó la adición de metanol hasta que se logró un valor de NCO de 0%.

	Bis-(4-hidroxiciclohexan)-isopropilideno	40 % molar de OH
	Acrilato de hidroxietilo	27,5 % molar de OH
10	Pentaeritritol-tri/tetra-acrilato	27,5 % molar de OH
	Alofanato de HDI y HEA	55 % molar de NCO
	Isocianurato (basado en IPDI)	45 % molar de NCO
	Éter monometílico de hidroquinona	0,05 % sobre sólido
	1,6-di-ter-butil-para-cresol	0,1 % sobre sólido
15	Acetato de butilo	70 % de sólidos
	Dilaurato de dibutilestaño	0,04 % sobre sólido
	Metanol	5 % molar de OH

Propiedades del aglutinante no curado:

$T_g = 11,3^\circ\text{C}$ ,  $\eta = 6,6 \text{ Pa}\cdot\text{s}/\text{RT}$ , densidad de enlace doble (teórica) = 4,41 mol/kg (al 100 %)

20 Densidad de enlace doble (teórica) = 4,41 mol/kg (al 100 %)

Densidad de enlace doble (número de hidrogenación de yodo) = 77 g de yodo/ 100 g (corresponde a 3,03 mol/kg (al 70 %), por lo tanto 4,33 mol/kg (al 100 %)).

25 Para la determinación del número de hidrogenación de yodo se disolvió una muestra en ácido acético glacial se hidrógeno a 30 °C sobre paladio soportado por BaSO<sub>4</sub>. A partir de la absorción de hidrógeno se calcularon el número de yodo y la densidad de enlace doble.

Propiedades de la laca transparente curada:

Brillo residual relativo 52,6 % de acuerdo con el método de prueba AMTEC-Kistler

**Ejemplo comparativo**

El ejemplo 1 de WO 00/63015 fue reprocesado y se determinó el valor de brillo residual relativo.

30 No se midieron más de 35%.

**Ejemplo de aplicación**

Determinación de las propiedades de aplicación industrial de amortiguación de péndulo, embutición según Erichsen y resistencia los rasguños.

35 La determinación de la amortiguación del péndulo se efectuó de manera análoga a DIN 53157. Para este propósito las composiciones curables por radiación se aplicaron sobre vidrio con un espesor de película húmeda de 400 µm. Las películas húmedas se secaron al aire por 15 minutos a temperatura ambiente y luego se secaron por 20 minutos a 100 °C. El curado de las películas obtenidas de esta manera se efectuó sobre una unidad de recubrimiento IST (del tipo M 40 2x1-R-IR-SLC-So inerte) con 2 lámparas de luz ultravioleta (lámparas de alta presión de mercurio tipo

## ES 2 528 658 T3

M 400 U2H y tipo M 400 U2HC) y una velocidad de cinta de banda transportadora de 10 m/min bajo una atmósfera de nitrógeno ( $O_2 \leq 500$  ppm). La dosis de radiación fue de aproximadamente  $1900 \text{ mJ/cm}^2$ . La amortiguación del péndulo es una medida de la dureza de recubrimiento valores altos indican gran dureza.

- 5 La determinación de la embutición de Erichsen se efectuó de manera análoga a DIN 53156. Para este propósito se aplica con la preparación respectiva según la invención con un espesor de película húmeda de  $200 \mu\text{m}$  a una placa BONDER 132. Para el curado se efectuó una exposición de la manera descrita previamente. La embutición de Erichsen se determinó entonces presionando una bola metálica sobre el lado no recubierto de la placa. La embutición de Erichsen es una medida de la flexibilidad y la elasticidad. Se expresa en milímetros (mm). Valores altos indican alta flexibilidad.
- 10 La determinación de la resistencia a rasguños se efectuó por medio del ensayo de Scotch-Brite después de un almacenamiento de 7 días en una habitación acondicionada. En el ensayo de Scotch-Brite como espécimen de ensayo se sujeta un fieltro de fibra modificado con carburo de silicio, de  $3 \times 3 \text{ cm}$  de tamaño (Scotch Brite SUFN, de la empresa 3M) sobre un cilindro. Éste presiona el fieltro de fibra con  $250 \text{ g}$  sobre el recubrimiento y se mueve neumáticamente sobre el recubrimiento. La magnitud de la elongación es de  $7 \text{ cm}$ . Después de 10 o 50 recorridos dobles (RD) se mide el brillo (determinación de ocho veces) de manera análoga a DIN 67530 a un ángulo de incidencia de  $20^\circ$  en la región media del desgaste. El valor de brillo residual en porcentaje se obtiene a partir de la proporción de brillo después de carga a brillo inicial. Después de 50 recorridos dobles, con un paño suave que se ha empapado con gasolina para lavar, se limpia suavemente dos veces y se mide nuevamente el brillo residual.
- 15
- 20 La preparación del material curable por radiación se efectúa mediante mezcla intensa de 100 partes en peso de los acrilatos de uretano obtenidos en los ejemplos 1 a 3 con 4 partes en peso de Irgacure® 184 de la empresa Ciba Spezialitätenchemie (fotoiniciador comercialmente disponible). Como comparación sirvió el ejemplo 1 de la WO 00/63015.

Ejemplo	Amortiguación de péndulo [s]	Embutición de Erichsen [mm]	
1	193	2,0	
2	177	4,0	
3	180	0,9	
Ejemplo comparativo	166	3,3	
Ejemplo	Brillo residual [%] después de 10 RD	Brillo residual [%] después de 50 RD	Brillo residual [%] después de gasolina para limpiar
1	89,2	79,1	82,0
2	88,7	82,0	83,6
3	94,8	83,3	83,8
Ejemplo comparativo	78,1	59,6	60,8

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de una placa o lámina de capa laminada curable por radiación hecha de al menos una capa de sustrato y una capa de cubierta para recubrir piezas moldeadas, caracterizada porque la capa de cubierta está compuesta de un material curable por radiación que contiene un aglutinante con una temperatura de transición vítrea por debajo de 50 °C y con un contenido de grupos etilénicamente insaturados de más de 2 mol/kg de aglutinante.
2. Utilización de una placa o lámina de capa laminada curable por radiación según la reivindicación 1, en cuyo caso la capa de cubierta es transparente.
- 10 3. Utilización de una placa o lámina de capa laminada curable por radiación según la reivindicación 1 o 2, en cuyo caso el aglutinante contiene al menos un (met) acrilato de uretano el cual contiene como componente estructural al menos un isocianato cicloalifático.
4. Utilización según la reivindicación 1 o 2, en cuyo caso el aglutinante contiene al menos un (met)acrilato de uretano que como componente estructural contiene isoforondiisocianato o hexametilendiisocianato.
- 15 5. Utilización de una placa o lámina de capa laminada curable por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en cuyo caso entre la capa de sustrato y la capa de cubierta se encuentra además una capa intermedia colorante.
- 20 6. Utilización de una placa o lámina de capa laminada curable por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en cuyo caso entre la capa intermedia colorante y la capa de cubierta se encuentra además una capa de polimetilmetacrilatos, polibutylmetacrilatos, polietilentereftalatos, polibutylentereftalatos, polivinilidencloruros, polivinilcloruros, poliésteres, poliolefinas, copolímeros de acrilonitrilo-etilen-propilen-dieno-estireno (A-EPDM), poliéterimididas, poliéter-cetonas, polifenilensulfuros, polifenilenéter o sus mezclas.
- 25 7. Utilización de una placa o lámina de capa laminada curable por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en cuyo caso el material curable por radiación contiene polímeros con grupos etilénicamente insaturados con una masa molar de más de 2000 g/mol, opcionalmente en mezcla con compuestos de bajo peso molecular, etilénicamente insaturados, diferentes de los primeros, con una masa molar de menos de 2000 g/mol y/o mezclas de polímeros termoplásticos saturados con compuestos etilénicamente insaturados.
- 30 8. Utilización de una placa o lámina de capa laminada curable por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en cuyo caso la placa de sustrato es una capa hecha de polímeros termoplásticos, principalmente polimetilmetacrilatos, polibutylmetacrilatos, poliuretanos, polietilentereftalatos, polibutylentereftalatos, polivinilidencloruros, polivinilcloruros, poliésteres, poliolefinas, poliamidas, policarbonatos, copolímeros de acrilonitril-butadien-estireno (ABS), copolímeros de acrilato-estireno-acrilonitrilo (ASA), copolímeros de acrilonitril-etilen-propilen-dieno-estireno (A-EPDM), poliéterimididas, poliétercetonas, polifenilensulfuros, polifenilenéter o sus mezclas.
9. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el material curable por radiación contiene no más de 10% en peso de compuestos que tienen solamente un grupo curable.
- 35 10. Método para la preparación de piezas moldeadas recubiertas, principalmente piezas de automotores, caracterizado porque una placa o lámina de capa laminada hecha de al menos una capa de sustrato y una capa de cubierta, en cuyo caso la capa de cubierta se compone de un material curable por radiación que contiene un aglutinante con una temperatura de transición vítrea por debajo de 50 °C y con un contenido de grupos etilénicamente insaturados de más de 2 mol/kg, se pega sobre la pieza moldeada y después la capa de cubierta cura mediante irradiación.
- 40 11. Método para la preparación de piezas moldeadas recubiertas hechas de plástico, principalmente piezas de automotores, caracterizado porque una placa o lámina de capa laminada está hecha de al menos una capa de sustrato y una capa de cubierta, en cuyo caso la capa de cubierta se compone de un material curable por radiación el cual contiene un aglutinante con una temperatura de transición vítrea por debajo de 50 °C y con un contenido de grupos etilénicamente insaturados de más de 2 mol/kg de aglutinante, se embute en un dado de embutición y el respaldo de la capa de sustrato se asperge con la composición plástica, en cuyo caso el curado por radiación de la capa de cubierta se efectúa de acuerdo con la operación de embutición o de acuerdo con la aspersión del respaldo.
- 45 12. Piezas moldeadas recubiertas que pueden obtenerse de acuerdo con un método según la reivindicación 10 u 11.
- 50 13. Placa o lámina de capa laminada curable por radiación hecha de al menos una capa de sustrato y una capa de cubierta compuesta de un material curable por radiación que contiene un aglutinante con una temperatura de transición vítrea por debajo de 50 °C y con un contenido de grupos etilénicamente insaturados de más de 2 mol/kg

de aglutinante, caracterizada porque entre la capa de sustrato y la capa de cubierta se encuentra además una capa intermedia colorante.

5 14. Placa o lámina de capa laminada curable por radiación según la reivindicación 13, donde entre la capa intermedia colorante y la capa de cubierta se encuentra además una capa de polimetilmetacrilatos, polibutilmetacrilatos, polietilentereftalatos, polibutilentereftalatos, polivinilidenfluoruros, polivinilcloruros, poliésteres, poliolefinas, copolímeros de acrilonitrilo-etileno-propileno-dieno-estireno (A-EPDM), poliéterimididas, poliétercetonas, polifenilensulfuros, polifenilenoéteres o sus mezclas.

10 15. Placa o lámina de capa laminada curable por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 o 14, donde el material curable por radiación contiene polímeros con grupos etilénicamente insaturados con una masa molar de más de 2000 g/mol, opcionalmente en mezcla con compuestos de bajo peso molecular, etilénicamente insaturados, distintos de los primeros, con una masa molar de menos de 2000 g/mol y/o mezclas de polímeros saturados, termoplásticos con compuestos etilénicamente insaturados.

15 16. Placa o lámina de capa laminada curable por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizada porque el material curable por radiación contiene no más de 10% en peso de compuestos que tienen solamente un grupo curable.

17. Placa o lámina de capa laminada curable por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 16, donde el aglutinante contiene al menos un (met)acrilato de uretano el cual contiene como componente estructural al menos un isocianato cicloalifático.

20 18. Placa o lámina de capa laminada curable por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 16, donde el aglutinante contiene al menos un (met)acrilato de uretano el cual contienen como componente estructural isoforondiisocianato o hexametilendiisocianato.