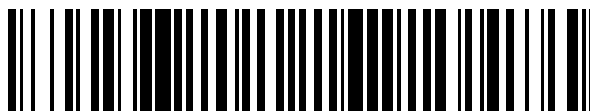


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 028**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/34 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2011 E 11185177 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 2581397**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de (met)acrilatos de uretano de baja viscosidad, diluibles en agua**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2015

73 Titular/es:

ALLNEX IP S.À.R.L. (100.0%)
76 Grand-Rue
1660 Luxembourg, LU

72 Inventor/es:

DR. SOMMER, STEFAN;
DR. LUDEWIG, MICHAEL;
DR. FISCHER, WOLFGANG y
YUVA, NUSRET

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 532 028 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

Procedimiento para la preparación de (met)acrilatos de uretano de baja viscosidad, diluibles en agua

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de productos de reacción de poliisocianatos, altamente activos, de baja viscosidad y diluibles en agua, los cuales contienen grupos activados por efecto de una radiación actínica que reaccionan bajo polimerización con compuestos etilénicamente insaturados. La presente invención se refiere, además, a un procedimiento para la preparación de tales productos, así como a su utilización.

El endurecimiento de sistemas de recubrimiento que portan dobles enlaces activados por radiación actínica es conocido y está establecido técnicamente. Por radiación actínica se entienden la radiación ionizante electromagnética, especialmente rayos de electrones, rayos UV, así como luz visible (Roche Lexikon Medizin, 4ª edición; editorial Urban & Fischer, Munich 1999). Es uno de los procedimientos de endurecimiento más rápidos en la tecnología de los recubrimientos. Por lo tanto, los agentes de recubrimiento basados en este principio se denominan sistemas endurecibles actínicamente o por radiación, respectivamente sistemas endurecibles.

Condicionados por las exigencias ecológicas y económicas a los modernos sistemas de lacas, de utilizar lo menos posible o incluso ningún disolvente orgánico para el ajuste de la viscosidad, existe el deseo de utilizar, por una parte materias brutas para lacas ya de baja viscosidad y por otra, además, poder llevar a cabo los necesarios ajustes de la viscosidad con agua como disolvente.

Sistemas muy extendidos son las dispersiones de poliuretano ajustadas en cuanto a su viscosidad con agua, que también se han establecido como materias brutas endurecibles por radiación. Sin embargo, por la necesaria etapa de dispersión, las dispersiones son más difíciles de preparar y por lo regular solo tienen un bajo contenido de material sólido de 30 a 50% en peso. El elevado contenido de agua de estas dispersiones se tiene que separar nuevamente después de la aplicación y antes del endurecimiento. Por ello, se reduce por una parte el posible grosor de aplicación del material y, por otra parte se requiere un tiempo de evaporación más largo.

También se han dado a conocer sistemas de poliuretano diluibles en agua, endurecibles por radiación, con los cuales es posible alcanzar contenidos muy elevados de sólidos de más de 80% en peso. Éstos son por lo regular poliuretanos basados en polietileno xipolios, los cuales con muy poca agua se pueden diluir para dar una solución transparente.

Un sistema de poliuretano diluible en agua, endurecible por radiación de este tipo se describe, por ejemplo en el documento WO-A 2009/095432. Los aglutinantes descritos son ciertamente diluibles con agua pero después del endurecimiento por radiación son muy blandos e inestables frente a productos químicos. En parte, debido a un elevado contenido de poliéter en el caso de un contenido de sólidos de 100% en peso, los aglutinantes son sólidos y tienen que ser fundidos primero, lo cual los hace complicados en su manipulación.

También en el documento DE-A 102010001956 se describen sistemas de poliuretano diluibles en agua, endurecibles por radiación. Los aglutinantes dados a conocer son igualmente diluibles con agua, pero después del endurecimiento por radiación son muy blandos e inestables frente a productos químicos.

Por lo tanto, era objeto de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la preparación de un metacrilato de poliuretano endurecible por radiación, el cual como sistema sin diluir, con un contenido de materia sólida de 100% en peso fuera particularmente poco viscoso, es decir que presente viscosidades de cizallamiento a 23°C conforme a DIN EN ISO 3219 ≤ 20 Pas, preferentemente ≤ 15 Pas y, de modo particularmente preferido, ≤ 10 Pas, y fuera diluible con agua en un amplio intervalo. Además, el metacrilato de poliuretano endurecible por radiación, diluido con agua debe ser estable al almacenamiento. Las películas endurecidas por radiación deben presentar una elevada dureza de péndulo y una suficiente estabilidad frente a productos químicos.

La expresión "diluible en agua" en el sentido de la invención significa que después de la adición de agua la viscosidad de los metacrilatos de poliuretano conformes a la invención, con un contenido de material sólido de 70 a 95% en peso, es al menos igual, preferentemente menor que por encima de un contenido de materia sólida de 95% en peso. En este caso, por encima de un contenido de materia sólida de 70% en peso se forma una fase homogénea o dispersa. El contenido de materia sólida se determina conforme a DIN EN ISO 3251.

Sorprendentemente, se encontró un procedimiento para la preparación de metacrilatos de poliuretano de baja viscosidad, diluibles en agua, caracterizado porque los metacrilatos de poliuretano se pueden obtener por reacción de los componentes

- (a) al menos uno o varios poliisocianatos orgánicos con dos funciones isocianato, y
- (b) al menos un polioxialquilenpoliol en base de una molécula de inicio con al menos tres funciones hidroxilo, la cual parcialmente por esterificación con ácido metacrílico ha reaccionado de tal modo que aún permanecen por término medio 0,2 a 1,5, preferentemente 0,3 a 1,3 y, de modo particularmente preferido, 0,5 a 1,2 funciones hidroxilo,

- (c) opcionalmente al menos un hidroxialquilmacrilato,
- (d) al menos un compuesto con al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos una función iónica y/o potencialmente iónica,
- (e) opcionalmente un compuesto orgánico que presenta una o dos funciones reactivas con isocianato y un peso molecular inferior a 240 g/mol,

5 caracterizado porque el producto de reacción de los componentes empleados presenta un contenido de NCO inferior a 0,5% en peso, y como compuesto de partida no se emplea ningún componente seleccionado del grupo constituido por

- (i) poliisocianatos orgánicos con tres o más funciones isocianato,
- 10 (ii) polioxialquilenpolioles que presenten como máximo dos funciones hidroxilo, pero ningún otro producto reticulable por radiación actínica.

Otro objeto más de la invención son los metacrilatos de uretano diluibles en agua, que se pueden obtener según el procedimiento conforme a la invención.

- 15 Otro objeto más de la invención es la utilización de los metacrilatos de uretano conformes a la invención, obtenibles según el procedimiento conforme a la invención, para la preparación de recubrimientos y lacas, así como pegamentos, tintas de imprenta, resinas de moldeo, masas dentales, aplicaciones de grafito, fotorresistentes, sistemas de estereolitografía, resinas para materiales compuestos y masas para sellado.

En el marco de esta invención "metacrilato" se refiere a las respectivas funciones acrilato o metacrilato o a una mezcla de las dos.

- 20 El componente (a) son poliisocianatos seleccionados del grupo de poliisocianatos aromáticos, arilalifáticos, alifáticos o cicloalifáticos con dos funciones isocianato o mezclas de tales poliisocianatos. Poliisocianatos adecuados son, por ejemplo 1,3-ciclohexanodiisocianato, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1-metil-2,6-diisocianato-ciclohexano, tetrametilen-diisocianato, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra-metil-m- ó p-xililendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, (1-isocianato,3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano ó IPDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 1,3-bis(isocianatometil)benceno (XDI), 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno (TMXDI) y sus mezclas.

- 30 Esencial de la invención es el empleo de al menos un polioxialquilenpoliol en base de una molécula de inicio con al menos tres funciones hidroxilo, la cual por esterificación con ácido metacrílico ha reaccionado parcialmente de tal modo que aún permanecen por término medio 0,2 a 1,5, preferentemente 0,3 a 1,3 y, de modo particularmente preferido, 0,5 a 1,2 funciones hidroxilo (b). Este componente conduce por una parte a una compatibilidad con agua más elevada y, por otra parte, contribuye a la elevada reactividad de los productos conformes a la invención. Componentes (b) son en este caso polioles de óxido de polialquileno de cadena corta, los cuales por cada grupo hidroxilo de la molécula de inicio fueron construidos por término medio por 0,5 a 8,0, preferentemente 0,5 a 6,0 y, de modo particularmente preferido, 0,5 a 4,0 unidades de óxido de alquileno, preferentemente unidades de óxido de etileno.

Como moléculas de inicio entran en cuestión los polioles de bajo peso molecular hasta un peso molecular de 400 g/mol, tales como por ejemplo trimetiloetano, trimetilopropano, glicerina, pentaeritritol, di-trimetilopropano o dipentaeritritol.

- 40 Los polioles alcoxilados, respectivamente etoxilados están esterificados parcialmente con ácido metacrílico, preferentemente ácido acrílico. En este caso, el grado de esterificación se ha elegido de tal modo que, por término medio, aún quedan libres 0,2 a 1,5, preferentemente 0,3 a 1,3 y, de modo particularmente preferido, 0,5 a 1,2 grupos hidroxilo por molécula, y los restantes grupos hidroxilo están esterificados con ácido metacrílico. La preparación de estos polioles parcialmente acrilados, alcoxilados, preferentemente etoxilados, se describe en los documentos EP-A 0900778, EP-A 0976710 ó WO-A 2003/022902.

Los compuestos que caen bajo componente (b), presentan preferentemente índices de OH (OHZ) de 20 a 150 mg de KOH/g, de modo particularmente preferido de 40 a 100 mg de KOH/g y, de modo particularmente muy preferido de 40 a 80 mg de KOH/g de sustancia.

El índice de OH se determina por titulación conforme a DIN 53240-2.

- 50 Los metacrilatos de poliuretano conformes a la invención contienen preferentemente menos de 40% en peso de unidades de óxido de alquileno.

Por metacrilatos de hidroxialquilo (c) en el sentido de la invención se entienden compuestos que junto a una función hidroxilo contienen (por término medio) uno o varios grupos metacrilato. Las diferentes funciones están unidas en este caso por cortas cadenas alquílicas (C2-C12) lineales o ramificadas. Ejemplos de tales compuestos son metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, dimetacrilato de glicerina, dimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de pentaeritrita o penta-metacrilato de dipentaeritrita.

El componente (c) es opcional, se prefiere la utilización de metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo y trimetacrilato de pentaeritrita. Muy particularmente preferidos son acrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxipropilo.

El componente (d) comprende compuestos con al menos un grupo reactivo con isocianato y, además, al menos un grupo iónico y/o potencialmente iónico. Éste actúa sobre los metacrilatos de poliuretano conformes a la invención de manera hidrofílica.

A los grupos que actúan de manera hidrofílica pertenecen grupos iónicos (d1) y/o los grupos iónicos (d1) que proceden (por ejemplo por formación de sales) de grupos potencialmente iónicos (d2), los de naturaleza aniónica (d1.1) tales como, por ejemplo, los grupos sulfonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato, fosfonato, o de naturaleza catiónica (d1.2) como pueden ser, por ejemplo grupos amonio, y/o grupos potencialmente iónicos (d2), es decir grupos que, por ejemplo por formación de sales se pueden convertir en grupos iónicos (d1). Son incorporados a la macromolécula a través de grupos reactivos isocianato. Grupos reactivos isocianato particularmente preferidos son los grupos hidroxilo y amino.

Los compuestos que contienen grupos (d2) potencialmente iónicos comprenden compuestos con grupos (d2.1) potencialmente aniónicos tales como, por ejemplo, ácidos mono- y di-hidroxicarboxílicos, ácidos mono- y di-aminocarboxílicos, ácidos mono- y di-hidroxisulfónicos, ácidos mono- y di-aminosulfónicos, ácidos mono- y di-hidroxifosfónicos, ácidos mono- y di-aminofosfónicos, y/o compuestos con grupos (d2.2) potencialmente catiónicos tales como, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 2-propanolamina, dipropanolamina, tripropanolamina, N-metiletanolamina, N-metildietanolamina y N,N-dimetiletanolamina.

Compuestos preferidos que contienen grupos (d2.1) potencialmente aniónicos se seleccionan del grupo constituido por ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipivalínico, N-(2-aminoetil)-alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiamin-propilsulfónico o ácido etilendiamin-butilsulfónico, ácido 1,2- ó 1,3-propilendiamin-etilsulfónico, ácido 3-(ciclohexilamino)propano-1-sulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, los productos de adición de ácido acrílico a diaminas en relación 1:1 tal como, por ejemplo, a isoforondiamina (documento EP-A 916 647, ejemplo 1) o a etilendiamina (sal de PUD o N-(2-aminoetil)-β-alanina), el aducto de bisulfito de sodio a buten-2-diol-1,4-poliétersulfonato, así como el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, como se describe en el documento DE-A 2 446 440 en páginas 5-9, fórmulas I-III.

Los compuestos particularmente preferidos que contienen grupos (d2) potencialmente iónicos son compuestos que contienen grupos carboxilo o grupos amino terciario con dos grupos reactivos con isocianatos tales como, por ejemplo, los productos de adición de ácido acrílico a diaminas en la relación 1:1 tal como, por ejemplo, a isoforondiamina (documento EP-A 916 647, ejemplo 1) o a etilendiamina (sal de PUD o N-(2-aminoetil)-β-alanina), ácido dimetilolpropiónico, N-metildietanolamina.

De modo muy particularmente preferido el componente (d) contiene como compuestos con grupos potencialmente aniónicos los productos de adición de ácido acrílico a diaminas en la relación 1:1, como por ejemplo el producto de adición de ácido acrílico a isoforondiamina (documento EP-A 916 647, ejemplo 1) o a etilendiamina (sal de PUD o N-(2-aminoetil)-β-alanina),

Los ácidos citados bajo componente (d) se convierten en las respectivas sales por reacción con agentes de neutralización tales como, por ejemplo, trietilamina, etilidipropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoniaco, N-etilmorfolina, LiOH, NaOH y/o KOH. El grado de neutralización se sitúa en este caso preferentemente entre 50 y 125%. El grado de neutralización se define como sigue: en el caso de polímeros funcionalizados ácidos, como cociente de base y ácido; en el caso de polímeros funcionalizados base, como cociente de ácido y base. Si el grado de neutralización es superior a 100%, entonces en los polímeros funcionalizados ácido se añade más base que grupos ácido existentes en el polímero; en el caso de polímeros funcionalizados base se añade más ácido que grupos básicos existentes en el polímero.

Las bases citadas bajo componente (d) se convierten en las respectivas sales por reacción con agentes de neutralización tales como, por ejemplo, ácidos inorgánicos tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y/o ácido sulfúrico, y/o ácidos orgánicos tales como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido metano- etano- y/o p-toluenosulfónico. El grado de neutralización se sitúa en este caso preferentemente entre 50 y 125%.

Los compuestos citados bajo componente (d) se pueden utilizar también mezclados.

Si los metacrilatos de poliuretano conformes a la invención se basan en los compuestos aniónicos y/o en los potencialmente aniónicos citados bajo (d), entonces presentan un índice de acidez calculado ≥ 3 y ≤ 12 , preferentemente ≥ 6 y ≤ 10 mg de KOH/g de sustancia.

5 Si los metacrilatos de poliuretano conformes a la invención se basan en los compuestos catiónicos y/o en los potencialmente catiónicos citados bajo (d), entonces presentan un índice de amina calculado ≥ 3 y ≤ 16 , preferentemente ≥ 3 y ≤ 12 , de modo muy particularmente preferido ≥ 6 y ≤ 10 mg de KOH/g de sustancia.

El componente (e) contiene compuestos orgánicos, los cuales presentan una o dos funciones reactivas con isocianato y un peso molecular inferior a 240 g/mol.

10 Estos pueden ser, por ejemplo, alcoholes tales como metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, 2-butanol, 2-etilhexanol, alcohol bencílico, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxi-ciclohexil)propano), dioles derivados de ácidos grasos dimeros, ácido 2,2-dimetil-3-hidroxi-propiónico-(2,2-dimetil-3-hidroxi-propiléster), glicerina, trimetiloletano, 15 trimetilolpropano, trimetilolbutano y/o aceite de ricino. Preferidos son neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol y/o trimetilolpropano, o aminas tales como bencilamina, butilamina, dibutilamina, etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isoforondiamina, 1,3-fenilendiamina, 1,4-fenilendiamina, piperazina, 4,4'-difenilmetanodiamina e hidrazina.

20 Los poliisocianatos orgánicos con tres o más funciones isocianato (i) son poliisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos con tres o más funciones isocianato. Tales poliisocianatos son, por ejemplo 4-isocianatometil-1,8-octan-diisocianato (triisocianatononano, TIN) (documento EP-A 928 799), así como homólogos, respectivamente oligómeros de los poliisocianatos recogidos bajo (a) con grupos biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminooxadiazindiona y/o grupos uretdiona, así como mezclas constituidas por estos compuestos.

25 Los polioxilquilenpolioles que presentan como máximo dos funciones hidroxilo, pero ningún otro grupo reticulable por radiación actínica (ii) se preparan partiendo de alcoholes mono- o di-valentes como moléculas de inicio a través de reacciones de alcoxilación con óxido de etileno y/u óxido de propileno (por ejemplo en Ullmans Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, editorial Chemie, Weinheim S. págs. 31-38). Estos compuestos se emplean frecuentemente como compuestos no iónicos, que actúan como hidrofílicos para aglutinantes acuosos, pero tienen la desventaja de que los correspondientes recubrimientos de estos aglutinantes, después del 30 endurecimiento, permanecen frecuentemente blandos y sensibles frente a influencias mecánicas y químicas.

El componente (a) se emplea en cantidades de 8 a 40% en peso, preferentemente de 8 a 30% en peso y, de modo particularmente preferido, de 8 a 20% en peso; el componente (b) en cantidades de 40 a 90% en peso, preferentemente de 60 a 90% en peso y, de modo particularmente preferido, de 80 a 90% en peso; el componente 35 (c) en cantidades de 0 a 20% en peso, preferentemente de 0 a 10% en peso; el componente (d) en cantidades de 1 a 6% en peso, preferentemente de 1 a 4% en peso y, de modo particularmente preferido, de 2 a 3% en peso y el componente (e) en cantidades de 0 a 20% en peso, preferentemente de 0 a 10% en peso, siendo 100 la suma de los % en peso de los componentes (a) a (e).

40 La reacción de los componentes (a) que contienen isocianato con los componentes (b) y (e), reactivos con isocianato, eventualmente (c) y (e) tiene lugar en una reacción de uretanización en sí conocida por el experto en la materia.

En este caso, se hacen reaccionar los compuestos (a) que contienen isocianato con los componentes (b) y (c) reactivos con isocianatos, eventualmente (c) y (e), en la relación 1:1 a 1:1,5, equivalentes 1:1 a 1:1,2 y, de modo particularmente preferido 1:1 a 1:0,5.

45 La neutralización del componente (c) se puede efectuar, si fuera necesario, antes, durante o después de la reacción con el componente (a).

La reacción se lleva a cabo a temperaturas de 25 a 100°C, preferentemente 40 a 80°C durante un espacio de tiempo de 2 a 30 horas, preferentemente 4 a 15 horas.

Así, la reacción se prosigue hasta que se haya alcanzado un contenido residual de NCO inferior a 0,5, preferentemente inferior a 0,3% en peso.

50 Para acelerar la reacción, es preferible emplear catalizadores. Para ello, el experto en la materia puede considerar catalizadores de uretanización en sí conocidos tales como, por ejemplo, aminas terciarias o ácidos de Lewis. A modo de ejemplo se pueden citar compuestos de organoestaño tales como, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, bis-acetoacetato de dibutilestaño, o compuestos de cinc tales como, por ejemplo, acetilacetato de cinc u octoato de cinc. Igualmente pensable es el empleo de compuestos metálicos con carácter 55 de ácidos de Lewis, que contienen molibdeno, vanadio, circonio, cesio, bismuto o wolframio.

En el procedimiento conforme a la invención el componente catalizador, siempre que se utilice, se emplea en cantidades de 0,001 – 5,0% en peso, preferentemente 0,001 – 0,1% en peso, referido al contenido de material sólido del producto del procedimiento.

5 En el procedimiento conforme a la invención se pueden emplear opcionalmente disolventes o diluyentes reactivos en un lugar arbitrario. El empleo de disolventes y/o diluyentes reactivos no es preferido.

Los disolventes adecuados son inertes frente a los grupos funcionales presentes del producto del procedimiento, desde el momento de su adición hasta el final del procedimiento. En la técnica de las lacas son adecuados, por ejemplo, disolventes tales como hidrocarburos, cetonas y ésteres, por ejemplo tolueno, xileno, isooctano, acetona, butanona, metilisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de butilo, tetrahidrofurano, N-metilpirrolidona, 10 dimetilacetamida, dimetilformamida, sin embargo se prefiere no añadir disolvente alguno.

Como diluyentes de reacción se pueden utilizar conjuntamente compuestos que en el endurecimiento por UV (co)polimericen igualmente incorporándose así en la estructura reticular del polímero y que frente a los grupos NCO sean inertes. Tales diluyentes de reacción se describen a modo de ejemplo en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres, págs. 15 237-285. Éstos pueden ser ésteres del ácido acrílico o metacrílico, preferentemente del ácido acrílico con alcoholes mono- o poli-funcionales. Como alcoholes son adecuados, por ejemplo, los butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanoles isómeros, además los alcoholes cicloalifáticos tales como isobornol, ciclohexanol y ciclohexanoles alquílicos, dicitlopentanol, alcoholes arilalifáticos tales como fenoxietanol y nonilfeniletanol, así como alcoholes tetrahidrofurfurílicos. También se pueden utilizar derivados alcoxilados de estos 20 alcoholes. Alcoholes divalentes adecuados son, por ejemplo, alcoholes tales como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, los butanodiolos isómeros, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-etilhexanodiol y tripropilenglicol o también derivados alcoxilados de estos alcoholes. Alcoholes divalentes preferidos son 1,6-hexanodiol, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Alcoholes trivalentes adecuados son glicerina o trimetilolpropano o sus derivados alcoxilados. Alcoholes tetravalentes son pentaeritrita o sus derivados alcoxilados. 25 Un alcohol hexavalente adecuado es dipentaeritrita o sus derivados alcoxilados. Particularmente preferidos son los derivados alcoxilados de los citados alcoholes tri- a hexa-valentes.

Los aglutinantes conformes a la invención se estabilizan preferentemente frente a una polimerización anticipada. Por consiguiente, a uno o varios componentes ((a) a (e)) se añaden antes y/o durante la reacción estabilizantes que 30 inhiben la polimerización. Ejemplos de estabilizantes adecuados son, por ejemplo, fenotiazina y fenoles tales como para-metoxifenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona o 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. También son adecuados para la estabilización compuestos N-oxílicos tales como, por ejemplo, el N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) o sus derivados. Igualmente, los estabilizantes también se pueden incorporar químicamente en el aglutinante, en este caso son adecuados compuestos de las clases anteriormente citadas, especialmente si portan, además, otros grupos alcohol alifático libres o grupos amina primaria o secundaria y, con ellos, a través de grupos uretano o urea, 35 puedan ser unidos químicamente a compuestos del componente (a). Particularmente adecuados para esto son N-óxido de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina.

Otros estabilizantes tales como, por ejemplo, compuestos de la clase de los HALS (HALS = hindered amine light stabilizers (aminas impedidas fotoestabilizantes)) se pueden utilizar igualmente, pero no son preferidos.

40 Para la estabilización de la mezcla de reacción, especialmente de los grupos insaturados, frente a una polimerización anticipada se puede conducir un gas que contenga oxígeno, preferentemente aire, a través y/o por encima de la mezcla de reacción. Se prefiere que el gas posea un contenido de humedad lo más bajo posible, para evitar una reacción no deseada en el caso de la presencia de isocianato.

Durante la preparación del aglutinante conforme a la invención se puede añadir un estabilizante y finalmente, para 45 alcanzar una estabilidad a largo plazo, estabilizar otra vez con un estabilizante fenólico y eventualmente saturar con aire el producto de reacción.

En el procedimiento conforme a la invención se prefiere emplear el componente estabilizante en cantidades de 0,001 – 5,0% en peso, preferentemente 0,01 – 2,0% en peso y, de modo particularmente preferido, 0,05 – 1,0% en peso, referido al contenido de materia sólida del producto del procedimiento.

El procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo preferentemente en un reactor con agitación.

50 El transcurso de la reacción se puede observar por adecuados aparatos de medida instalados en la cuba del reactor y/o por medio de análisis de las muestras extraídas. Los procedimientos adecuados son conocidos por el experto en la materia. Se prefiere la espectroscopía IR para el control de grupos NCO libres aún presentes (para grupos NCO alifáticos la banda en el espectro IR se sitúa en aproximadamente $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$).

Los metacrilatos de uretano insaturados obtenibles según el procedimiento conforme a la invención presentan 55 preferentemente, con un contenido de material sólido de 100% en peso, viscosidades de cizallamiento a 23°C conforme a DIN EN ISO 3219 de ≤ 20 Pas, preferentemente ≤ 15 Pas y, de modo particularmente preferido, ≤ 10 Pas.

Con un contenido de materia sólida de 90% en peso y un contenido de agua de 10% en peso los metacrilatos de uretano conformes a la invención presentan una viscosidad de cizallamiento a 23°C conforme a DIN EN ISO 3219 de preferentemente ≤ 5 Pas y, de modo particularmente preferido, de ≤ 4 Pas.

5 Con un contenido de materia sólida de 80% en peso y un contenido de agua de 20% en peso los metacrilatos de uretano conformes a la invención presentan una viscosidad de cizallamiento a 23°C conforme a DIN EN ISO 3219 de preferentemente ≤ 4 Pas y, de modo particularmente preferido, de ≤ 3 Pas.

Con un contenido de materia sólida de 70% en peso y un contenido de agua de 30% en peso los metacrilatos de uretano conformes a la invención presentan una viscosidad de cizallamiento a 23°C conforme a DIN EN ISO 3219 de preferentemente ≤ 3 Pas y, de modo particularmente preferido, de ≤ 2 Pas.

10 Los metacrilatos de uretano conformes a la invención se pueden utilizar para la preparación de recubrimientos y lacas, así como pegamentos, tintas para imprenta, resinas para fundición, masas dentales, aplicaciones de grafito, fotoresistentes, sistemas de estereolitografía, resinas para materiales compuestos y masas para sellado. En el caso de encolado o sellado, es condición sin embargo que en el caso de endurecimiento por rayos UV al menos uno de los dos sustratos a pegar o sellar entre sí tiene que ser permeable a la radiación UV, es decir que por lo regular tiene que ser transparente. En el caso de la radiación de electrones hay que asegurar una suficiente permeabilidad para los electrones. Se prefiere la utilización para lacas y recubrimientos.

Otro objeto de la invención son los agentes de recubrimiento que contienen

- 20
- A) uno o varios de los metacrilatos de uretano conformes a la invención,
 - B) eventualmente otros compuestos diferentes de A), los cuales presentan grupos que, por efecto de la radiación actínica, reaccionan bajo polimerización con compuestos etilénicamente insaturados,
 - C) eventualmente otros aglutinantes acuosos no endurecibles por radiación,
 - D) iniciadores,
 - E) eventualmente agua y/o disolventes,
 - F) eventualmente coadyuvantes y aditivos.

25 A los compuestos del componente B) pertenecen compuestos no acuosos tales como especialmente acrilatos de uretano, preferentemente en base a hexametildiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano y/o trimetilhexametildiisocianato, los cuales eventualmente pueden estar modificados con grupos isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona y/o iminooxadiazintriona, que no presenten funciones que contengan hidrógeno activo, reactivas con grupos isocianato.

30 Además, los diluyentes reactivos ya descritos y conocidos en la técnica de los recubrimientos endurecibles por radiación se pueden utilizar como parte componente de B), siempre que no contengan grupos reactivos con grupos NCO.

35 A los compuestos del componente B) pertenecen también compuestos disueltos o dispersos en agua tales como especialmente dispersiones que presentan grupos insaturados endurecibles por radiación tales como, por ejemplo, dispersiones que contienen grupos insaturados endurecibles por radiación en base a poliéster, poliuretano, poliepoxiacetilato, poliéter, poliamida, polisiloxano, policarbonato, poliepoxiacrilato, poliésteracrilato, poliuretano-poliacrilato y/o poliácilato. Los grupos insaturados endurecibles por radiación, se pueden presentar en este caso unidos a uno de los polímeros citados y/o en forma de monómeros endurecibles por radiación, denominados así diluyentes de reacción, dispersos junto a los polímeros citados.

40 A los compuestos del componente C) pertenecen compuestos disueltos o dispersos en agua tales como esencialmente dispersiones que no contienen grupos insaturados endurecibles por radiación, tales como, por ejemplo, dispersiones en base de poliéster, poliuretano, poliéter, poliamida, polisiloxano, policarbonato, poliuretano-poliacrilato y/o poliácilato.

45 Especialmente, cuando en el caso de los componentes B) y C) se trata de compuestos disueltos o dispersos en agua tales como especialmente dispersiones, es ventajosa la adición de los metacrilatos de uretano A) diluibles en agua, conformes a la invención, puesto que de este modo se puede incrementar el contenido de materia sólida de los componentes B) y C) sin sensible aumento de la viscosidad resultante.

50 Como iniciadores del componente D) para una polimerización por radicales se pueden emplear iniciadores activables por radiación y/o térmicamente. Se prefieren para ello fotoiniciadores que se activan por luz UV o luz visible. En los fotoiniciadores se diferencia en principio entre dos tipos, el unimolecular (tipo I) y el bimolecular (tipo II). Sistemas (tipo I) adecuados son compuestos cetónicos aromáticos, por ejemplo benzofenonas en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona y

benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos citados. Son adecuados, además, inductores (tipo II) tales como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, por ejemplo óxido de 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres del ácido fenilglicoxílico, canforquinona, α -aminoalquilfenona, α,α -dialcoxiacetofenona, y α -hidroxialquilfenona.

- 5 Los iniciadores que se emplean en cantidades entre 0,1 y 10% en peso, preferentemente 0,1 a 5% en peso, referido al peso del aglutinante de la laca, se pueden utilizar como sustancia única o, debido a frecuentes efectos sinérgicos ventajosos, también combinados entre sí.

Si se utilizan rayos de electrones en lugar de radiación UV, entonces no se necesita iniciador alguno. La radiación de electrones, como es conocido por el experto en la materia, se crea por emisión térmica y se acelera a través de una diferencia de potencial. Los electrones ricos en energía pasan entonces a través de una lámina de titanio y se dirigen sobre los aglutinantes en vías de endurecimiento. Los principios generales del endurecimiento por rayos de electrones se describen detalladamente en "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints", vol. 1, P K T Oldring (Ed.), SITA Technology, Londres, Inglaterra, págs. 101-157, 1991.

15 En el caso de un endurecimiento térmico de los dobles enlaces activados, éste también se puede efectuar por adición de formadores de radicales que se descomponen térmicamente. Como es conocido por el experto en la materia, son adecuados, por ejemplo, los compuestos peroxídicos tales como los dialcoxicarbonatos como, por ejemplo, bis(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato, dialquilperóxidos tales como, por ejemplo, dilaurilperóxido, perésteres de ácidos aromáticos o alifáticos tales como, por ejemplo, perbenzoato de terc-butilo o terc-amilperóxi-2-etilhexanoato, peróxidos inorgánicos tales como, por ejemplo, peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio, peróxidos orgánicos tales como, por ejemplo, 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano, peróxido de dicumilo, terc-butilhidroperóxido o también compuestos azo tales como 2,2'-azobis[N-2(-propenil)-2-metilpropionamidas], 1-[(ciano-1-metiletil)azo]formamidas, 2,2'-azobis(N-butil-2-metilpropionamidas), 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metilpropionamida), 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamidas}, 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamidas}, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxi-etil]propionamidas}. También son posibles 1,2-difeniletanos altamente sustituidos (benzopinacoles) tales como, por ejemplo, 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano, 1,1,2,2-tetrafenil-etanodiol-1,2 o también sus derivados siliados.

También es posible utilizar una combinación de fotoiniciadores e iniciadores térmicamente activables.

Opcionalmente, como componente E) se pueden utilizar también conjuntamente agua y/o disolventes orgánicos, en sí conocidos por el experto en la materia. Pero se prefiere emplear agua como único diluyente.

30 Como coadyuvantes y aditivos (componente F) puede haber contenidos también absorbentes UV y/o estabilizantes HALS para aumentar la estabilidad a la intemperie de la capa de laca endurecida. Preferida es una combinación de absorbentes UV y estabilizantes HALS. Los primeros presentan ventajosamente un intervalo de absorción de máximo 390 nm, por ejemplo absorbentes UV tales como tipos de trifeniltriazinas (por ejemplo Tinuvin® 400 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE), benzotriazoles (por ejemplo Tinuvin® 622 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE) o dianilidas del ácido oxálico (por ejemplo Sanduvor® 3206 (Clariant, Muttenz, CH)), y se añaden en 0,5 - 3,5% en peso, referido a la resina sólida. Estabilizantes HALS adecuados se pueden obtener comercialmente (Tinuvin® 292 o Tinuvin® 123 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE) o Sanduvor® 3258 (Clariant, Muttenz, CH). Cantidades preferidas son 0,5-2,5% en peso, referido a la resina sólida.

40 Igualmente, en F) puede haber contenidos coadyuvantes y aditivos conocidos en la tecnología de las lacas como, por ejemplo, pigmentos, incluidos pigmentos metálicos de efecto, colorantes, agentes de mateado, materiales de relleno, aditivos de control de flujo, de humectación y de desaireación, aditivos de deslizamiento, nanopartículas, aditivos anti-amarilleamiento, espesantes y aditivos para la reducción de la tensión superficial, así como reticulantes.

45 Como reticulantes entran en consideración preferentemente poliisocianatos no bloqueados y/o bloqueados, poliaziridinas, policarbodiimidas, así como resinas de melamina. Particularmente preferidos para agentes de recubrimiento acuosos son los poliisocianatos hidrofílicos no bloqueados y/o bloqueados. Se añaden preferentemente $\leq 20\%$ en peso, de modo particularmente preferido $\leq 10\%$ en peso de reticulantes sólidos sobre el contenido de material sólido del agente de recubrimiento.

50 La aplicación de los agentes de recubrimiento conformes a la invención sobre el material a recubrir tiene lugar con los métodos habituales y conocidos de la tecnología de los recubrimientos, tales como por proyección, rasqueta, rodillos, vertido, inmersión, centrifugación, extensión o rociado o por técnicas de impresión tales como serigrafado, huecograbado, flexograbado o impresión offset, así como por métodos de transferencia.

55 Sustratos adecuados son por ejemplo madera, metal, especialmente también metal como se utiliza en las aplicaciones del denominado lacado de cables, espirales, latas o contenedores, además materiales sintéticos también en forma de láminas, especialmente ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM Y UP (abreviaturas según DIN 7728T1), papel, cuero, textiles, fieltro, vidrio, madera, materiales de madera, corcho, sustratos unidos inorgánicamente tales como planchas de madera-cemento y fibra-

- 5 cemento, equipos electrónicos o sustratos minerales. También se pueden lacar sustratos constituidos por varios de los materiales citados anteriormente o sustratos ya recubiertos como automóviles, aviones o barcos, así como partes de ellos, especialmente carrocerías y piezas de montaje. También es posible aplicar los agentes de recubrimiento sobre un sustrato solo temporalmente después endurecerlo parcial o totalmente y eventualmente desprenderlo de nuevo, por ejemplo para producir láminas.
- Los agentes de recubrimiento conformes a la invención son especialmente adecuados para el recubrimiento de madera, sustratos que contienen madera, corcho y sustratos que contienen fibra de celulosa tales como papel o cartón.
- 10 Para el endurecimiento se pueden separar total o parcialmente por evaporación, por ejemplo, el agua contenida o eventualmente los disolventes.
- Durante la evaporación o a continuación se puede endurecer térmica y/o fotoquímicamente.
- En caso necesario, el endurecimiento térmico puede tener lugar a la temperatura ambiente pero también a temperatura elevada, preferentemente a 40 – 160°C, preferentemente a 60 – 130°C, de modo particularmente preferido, a 80 – 110°C.
- 15 En caso de utilizar fotoiniciadores en D) el endurecimiento por radiación tiene lugar preferentemente por acción de radiación actínica, por ejemplo por irradiación con rayos UV o luz diurna, por ejemplo luz con longitud de onda 200 a 700 nm, o por radiación con electrones ricos en energía (radiación de electrones, 150 a 300 keV). Como fuentes de radiación de luz o luz UV sirven especialmente lámparas de vapor de mercurio de alta o media presión, pudiendo estar modificado el vapor de mercurio por dopaje con otros elementos, tales como galio o hierro. También son igualmente posibles láseres, lámparas pulsadas (conocidas bajo la denominación de lámparas-linterna de UV), lámparas halógenas o emisores de excímeros. Los emisores, en función del tipo de construcción o por el empleo de filtros especiales y/o reflectores, pueden estar equipados de modo a impedir la salida de una parte del espectro UV. Por ejemplo, por motivos de higiene del trabajo se puede filtrar la radiación asignada a UV-C ó UV-C y UV-B. Los emisores se pueden instalar de forma estacionaria, de modo que el material a irradiar pase por delante de la fuente de radiación movido por un dispositivo mecánico, o que los reflectores puedan ser móviles y el material a irradiar no modifique su posición durante el endurecimiento. La dosis de radiación habitualmente suficiente para la reticulación en el caso de endurecimiento por UV se sitúa en el intervalo de 80 a 5000 mJ/cm².
- 20 La radiación también se puede llevar a cabo eventualmente bajo exclusión de oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte o atmósfera baja en oxígeno. Como gases inertes son adecuados preferentemente nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles o gases de combustión. Además, la radiación puede tener lugar tapando el recubrimiento con medios transparentes para la radiación. Ejemplos de estos son, por ejemplo, láminas de material sintético, vidrio o líquidos tales como agua.
- 25 Según la dosis de radiación y las condiciones de endurecimiento se pueden variar el tipo y la concentración del iniciador eventualmente utilizado, de manera conocida por el experto en la materia.
- 35 De modo particularmente preferido, para el endurecimiento se emplean emisores de mercurio de alta presión en instalaciones estacionarias. Los fotoiniciadores se emplean entonces en concentraciones de 0,1 a 10% en peso, de modo particularmente preferido 0,2 a 3,0 % en peso, referido al contenido de materia sólida del recubrimiento. Para el endurecimiento de estos recubrimientos se utiliza preferentemente una dosis de 200 a 3000 mJ/cm², medida en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 600 nm.
- 40 En el caso de utilizar en D) iniciadores térmicamente activables, el endurecimiento tiene lugar aumentando la temperatura. En este caso, la energía térmica se puede aportar al recubrimiento por radiación, conducción de calor y/o convección, para lo cual habitualmente se utilizan los emisores de infrarrojos, emisores de infrarrojo cercano y/o estufas, convencionales en la tecnología de los recubrimientos.
- Se prefiere realizar el endurecimiento por radiación actínica.
- 45 Los espesores de capa aplicados (antes del endurecimiento) se sitúan típicamente entre 0,5 y 5000 µm, preferentemente entre 5 y 1000 µm, de modo particularmente preferido entre 15 y 200 µm. En el caso de utilizar disolventes, éstos se separan después de la aplicación y antes del endurecimiento por los métodos habituales.
- 50 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de recubrimientos para madera, sustratos de tipo madera, corcho o sustratos que contienen fibra de celulosa, caracterizado porque el agente de recubrimiento conforme a la invención se aplica, como se ha descrito anteriormente, sobre madera, sustratos de tipo madera, corcho y sustratos que contienen fibra de celulosa y, a continuación, se endurece tal como se ha descrito anteriormente.
- Otro objeto de la invención son los sustratos recubiertos con los agentes de recubrimiento conformes a la invención, los cuales contienen los metacrilatos de uretano preparados según el procedimiento conforme a la invención.

Ejemplos

Todos los datos porcentuales, siempre que no se indique de forma diferente, se refieren a tantos por cien en peso.

El contenido de NCO se observó en cada caso por titulación conforme a DIN EN ISO 11909.

5 Las mediciones de la viscosidad se llevaron a cabo con un viscosímetro de rotación de cono-placa, MCR de la sociedad Anton-Paar DE con una velocidad de cizallamiento de 50 s^{-1} según ISO/DIS 3219:1990.

La temperatura ambiente reinante en el momento de la realización del ensayo, de 23°C, se designa TA.

El índice de OH se determinó conforme a DIN 53240.

El índice de acidez se determinó conforme a DIN EN ISO 2114.

El índice de amina se determinó conforme a DIN 53176.

10 El contenido de material sólido se determinó gravimétricamente conforme a DIN EN ISO 3251 después de evaporar todos los componentes volátiles.

La adherencia sobre roble se ensayó mediante corte reticular conforme a DIN EN ISO 2409.

La dureza de péndulo según König se ensayó sobre vidrio conforme a DIN EN ISO 1522.

15 El ensayo frente a productos químicos tal como lejía de sodio al 10% o etanol al 48% se efectuó conforme a DIN 68861-1 y DIN EN 12720 sobre una plancha de roble.

Sal de PUD (sal de sodio de N-(2-aminoetil)-β-alanina)

Análogamente a la prescripción de preparación en el documento EP-A 916 647, ejemplo 1, se prepararon 30 g de etilendiamina y 36 g de ácido acrílico en 231 g de lejía de sodio al 17,3%. Se formó una solución transparente, incolora de la sal de PUD con un contenido de material sólido de 40% en peso.

20 Poliol 1 alcoxilado, parcialmente acrilado

25 En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 4000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, circulación de aire (2 l/h), termómetro interno, embudo de goteo y decantador de agua se dispusieron previamente 1158 g de un poliéter de óxido de etileno iniciado con trimetilolpropano, con un índice de OH de 275 mg de KOH/g de sustancia (1,4 unidades de óxido de etileno por cada grupo OH del trimetilolpropano), 709 g de ácido acrílico, 17 g de ácido p-toluenosulfónico, 5 g de p-metoxifenol, y 0,4 g de 2,5-di-terc-butilhidroquinona en 724 g de isooctano, y se calentó a 95°C. Después de aproximadamente 20 horas bajo reflujo se obtuvo un índice de acidez de 4 mg de KOH/g de sustancia. El isooctano se separó por destilación a temperatura baja y presión reducida. A continuación se añadieron a 90°C 64 g de metacrilato de glicidilo y se agitó aún durante una hora a 100°C. Se obtuvo una resina incolora.

30 Poliol 2 alcoxilado, parcialmente acrilado

35 En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 4000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, circulación de aire (2 l/h), termómetro interno, embudo de goteo y decantador de agua se dispusieron previamente 981 g de un poliéter de óxido de etileno iniciado con trimetilolpropano, con un índice de OH de 255 mg de KOH/g de sustancia (4,2 unidades de óxido de etileno por cada grupo OH del trimetilolpropano), 213 g de ácido acrílico, 8,6 g de ácido p-toluenosulfónico, 3,4 g de p-metoxifenol, y 0,23 g de 2,5-di-terc-butilhidroquinona en 489 g de isooctano, y se calentó a 95°C. Después de aproximadamente 20 horas bajo reflujo se obtuvo un índice de acidez de 4 mg de KOH/g de sustancia. El isooctano se separó por destilación a temperatura baja y presión reducida. A continuación se añadieron a 90°C 21 g de metacrilato de glicidilo y se agitó aún durante una hora a 100°C. Se obtuvo una resina incolora.

40 Poliol 3 alcoxilado, parcialmente acrilado

45 En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 4000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, circulación de aire (2 l/h), termómetro interno y decantador de agua se dispusieron previamente 674 g de poliol R 4290 (pentaeritrita 15 veces etoxilada, Perstorp Holding AB, Perstorp, SE), 935 g de poliol R 4630 (pentaeritrita 5 veces etoxilada, Perstorp Holding AB, Perstorp, SE), 653 g de isooctano, 16,8 g de ácido p-toluenosulfónico, 6,7 g de p-metoxifenol, y 0,45 g de 2,5-di-terc-butilhidroquinona en 751 g de ácido acrílico, y la temperatura se incrementó lentamente hasta el punto de ebullición del isooctano (95-105°C). hasta que se impuso un fuerte reflujo. Después se decantaron aproximadamente 125 g de agua y la reacción se detuvo al alcanzar un índice de acidez de 4 mg de KOH/g de sustancia. El decantador de agua se reemplazó después por un puente de destilación y el isooctano se separó por destilación primero a presión normal, más tarde a 50 mbar. A continuación

se añadieron 76 g de Epilox® A-1900 (Bisfenol A diglicidiléter Leuna-Harze GmbH, Leuna, DE) y durante una hora se agitó aproximadamente a 100°C.

Tabla 1: Propiedades de los polioxialquilenpolioles 1-3

Poliol acrilado parcialmente	Índice de OH [mg de KOH/g]	Funcionalidad OH de la molécula de inicio	Funcionalidad OH del poliol parcialmente acrilado por molécula	Contenido de óxido de alqueno [% en peso)
1	50	3,00	0,46	37
2	73	3,00	1,11	66
3	117	4,00	1,21	48

5 Ejemplo 1: Aglutinante diluible en agua, conforme a la invención

En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 2000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, circulación de aire (2 l/h), termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron previamente 447 g del poliol 1 alcoxlado, parcialmente acrilado, 0,5 g de 2,6-di-terc-butilcresol y 0,3 g de dilaurato de dibutilestaño y se calentó a 50°C. Después se añadieron gota a gota 61 g de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano de modo que no superara una temperatura de 65°C. Se siguió agitando a 60°C hasta alcanzar un valor de NCO de 1,3% en peso, y se efectuó la adición de 29 g de la solución de sal de PUD. Después de 30 minutos el valor del NCO había caído a <0,1% en peso. Se obtuvo una resina transparente, ligeramente amarilla.

Ejemplo 2: Aglutinante diluible en agua, conforme a la invención

En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 2000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, circulación de aire (2 l/h), termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron previamente 447 g del poliol 1 alcoxlado, parcialmente acrilado, 10,0 g de ácido dimetilolpropiónico, 0,5 g de 2,6-di-terc-butilcresol y 0,3 g de dilaurato de dibutilestaño y se calentó a 50°C. Después se añadieron gota a gota 61 g de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano de modo que no superara una temperatura de 65°C. Se siguió agitando a 60°C hasta alcanzar un valor de NCO <0,1% en peso. Se obtuvo una resina transparente, ligeramente amarilla.

20 Ejemplo 3: Aglutinante diluible en agua, conforme a la invención

En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 2000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, circulación de aire (2 l/h), termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron previamente 531 g del poliol 1 alcoxlado, parcialmente acrilado, 0,5 g de 2,6-di-terc-butilcresol y 0,3 g de dilaurato de dibutilestaño y se calentó a 50°C. Después se añadieron gota a gota 61 g de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano de modo que no superara una temperatura de 65°C. Se siguió agitando a 60°C hasta alcanzar un valor de NCO de 0,6% en peso, y se efectuó la adición de 16,6 g de ácido 3-(ciclohexilamino)propano-1-sulfónico y 7,6 g de trietilamina para la neutralización del ácido sulfónico. Después de 120 minutos el valor del NCO había caído a <0,1% en peso. Se obtuvo una resina transparente, ligeramente amarilla.

Ejemplo 4: Aglutinante diluible en agua, conforme a la invención

En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 2000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, circulación de aire (2 l/h), termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron previamente 416 g del poliol 1 alcoxlado, parcialmente acrilado, 0,5 g de 2,6-di-terc-butilcresol y 0,3 g de dilaurato de dibutilestaño y se calentó a 50°C. Después se añadieron gota a gota 61 g de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano de modo que no superara una temperatura de 65°C. Se siguió agitando a 60°C hasta alcanzar un valor de NCO de 1,5% en peso, y se efectuó la adición de 32 g de la solución de PUD. Después de 30 minutos el valor del NCO había caído <0,1% en peso. Se obtuvo una resina transparente, ligeramente amarilla.

Ejemplo 5: Aglutinante diluible en agua, conforme a la invención

En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 2000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, circulación de aire (2 l/h), termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron previamente 402 g del poliol 1 alcoxlado, parcialmente acrilado, 0,5 g de 2,6-di-terc-butilcresol y 0,3 g de dilaurato de dibutilestaño y se calentó a 50°C. Después se añadieron gota a gota 61 g de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano de modo que no superara una temperatura de 65°C. Se siguió agitando a 60°C hasta alcanzar un valor de NCO de 1,6% en peso, y se efectuó la adición de 36 g de la solución de PUD. Después de 30 minutos el valor del NCO había caído a <0,1% en peso. Se obtuvo una resina transparente, ligeramente amarilla.

45 Ejemplo 6: Aglutinante diluible en agua, conforme a la invención

En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 2000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, circulación de aire (2 l/h), termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron previamente 302 g del poliol 1 alcoxlado, parcialmente acrilado, 94 g del poliol 2 alcoxlado parcialmente acrilado, 0,5 g de 2,6-di-terc-

butilcresol y 0,3 g de dilaurato de dibutilestaño y se calentó a 50°C. Después se añadieron gota a gota 61 g de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano de modo que no sobrepasara una temperatura de 65°C. Se siguió agitando a 60°C hasta alcanzar un valor de NCO de 1,3% en peso, y se efectuó la adición de 29 g de la solución de PUD. Después de 30 minutos el valor del NCO había caído a <0,1% en peso. Se obtuvo una resina transparente, ligeramente amarilla.

Ejemplo 7 (comparativo): análogo al ejemplo 3 del documento DE-A 102010001956

En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 2000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, circulación de aire (2 l/h), termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron previamente 363 g del polietilenglicol 1000, 0,56 g de ácido dimetilpropiónico, 3,8 g de neopentilglicol, 67,4 g de acrilato de hidroxietilo, 192 g de diacrilato de dipropilenglicol, 0,6 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 0,06 g de fenotriazina, 0,56 g de Tempol, 0,032 g de 2,5-di-terc-butilhidroquinona y 0,4 g de dilaurato de dibutilestaño y se calentó a 60°C. Después se añadieron gota a gota 139 g de diisocianato de tolueno (2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno (TDI) en relación 80:20) de modo que no sobrepasara la temperatura de 70°C. Se siguió agitando hasta alcanzar un valor de NCO de 0,3% en peso. A continuación se añadieron 21,5 g de dibutilamina y se siguió agitando durante dos horas a 65°C. Finalmente se disolvieron otros 118 g de diacrilato de dipropilenglicol. Se obtuvo una resina incolora.

Ejemplo 8 (comparativo): análogo al ejemplo 1 del documento WO-A 2009/095432

En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 2000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, circulación de aire (2 l/h), termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron previamente 210,6 g de Carbowax® PEG 3000 (Dow, Midland, Michigan, EE.UU.), 187,2 g de Carbowax® PEG 4000 (Dow, Midland, Michigan, EE.UU.) junto con 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano y 316 g de acetona y se calentó a 50°C. Después se añadieron 0,8 g de dilaurato de dibutilestaño y se agitó a 60°C durante aproximadamente dos horas. A continuación se añadieron primero 0,8 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y después 336 g de triacrilato de pentaeritrita, y se agitó a 70°C hasta alcanzar un valor de NCO inferior a de 0,2% en peso. Después de separar por destilación la acetona bajo presión reducida se obtuvo una resina sólida a 23°C.

Ejemplo 9 (comparativo): análogo al ejemplo 2 del documento WO-A 2009/095432

808 g del poliol 3 alcoxilado, parcialmente acrilado se dispusieron previamente en un matraz de vidrio de cuatro bocas de 1000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, circulación de aire (1 l/h), termómetro interno y embudo de goteo, junto con 0,44 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y 0,74 g de dilaurato de dibutilestaño y se calentó a 60°C. A continuación lentamente, gota a gota, se añadieron 40,8 g de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano y la mezcla se siguió agitando a 60°C hasta alcanzar un valor de NCO inferior a 0,2% en peso. Se obtuvo una resina incolora.

Ejemplo 10 (comparativo):

En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 2000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, circulación de aire (2 l/h), termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron previamente 2235 g del poliol 1 alcoxilado, parcialmente acrilado, 1,5 g de 2,6-di-terc-butilcresol y 0,1 g de dilaurato de dibutilestaño, y se calentó a 50°C. Después se añadieron gota a gota 222 g de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano de modo que no sobrepasara una temperatura de 65°C. Se siguió agitando a 60°C hasta alcanzar un valor de NCO < 0,1% en peso. Se obtuvo una resina transparente, ligeramente amarilla.

Ejemplo 11 (comparativo):

En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 2000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, circulación de aire (2 l/h), termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron previamente 1414 g del poliol 2 alcoxilado, parcialmente acrilado, 1,5 g de 2,6-di-terc-butilcresol y 0,1 g de dilaurato de dibutilestaño y se calentó a 50°C. Después se añadieron gota a gota 222 g de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano de modo que no se sobrepasara una temperatura de 65°C. Se siguió agitando a 60°C hasta alcanzar un valor de NCO < 0,1% en peso. Se obtuvo una resina transparente, ligeramente amarilla.

Ejemplo 12 (comparativo):

En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 2000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, circulación de aire (2 l/h), termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron previamente 447 g del poliol 1 alcoxilado, parcialmente acrilado, 0,5 g de 2,6-di-terc-butilcresol y 0,3 g de dilaurato de dibutilestaño y se calentó a 50°C. Después se añadió gota a gota una mezcla de 46 g de 1-isocianato de 3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano y 27 g isocianurato trímero de hexametilendiisocianato de modo que no sobrepasara una temperatura de 65°C. Se siguió agitando a 60°C hasta alcanzar un valor de NCO de 1,2% en peso, y se efectuó la adición de 29 g de solución de la sal de PUD. Al cabo de 30 minutos el valor de NCO había caído a <0,1% en peso. Se obtuvo una resina transparente, ligeramente amarilla.

Ejemplo 13 (comparativo):

5 En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 2000 ml con refrigerante de reflujo, baño de aceite calentable, agitador mecánico, circulación de aire (2 l/h), termómetro interno y embudo de goteo se dispusieron previamente 447 g del polioliol 1 alcoxilado, parcialmente acrilado, 37,5 g de polietilenglicol 1500, 0,5 g de 2,6-di-terc-butilcresol y 0,3 g de dilaurato de dibutilestano y se calentó a 50°C. Después se añadieron gota a gota 46 g de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano de modo que no sobrepasara una temperatura de 65°C. Se siguió agitando a 60°C hasta alcanzar un valor de NCO de 1,2% en peso, y se efectuó la adición de 10 g de solución de la sal de PUD. Después de 30 minutos el valor del NCO había caído a <0,1% en peso. Se obtuvo una resina transparente, ligeramente amarilla.

Tabla 2: Propiedades de los metacrilatos de poliuretano diluibles en agua

Ejemplo	1	2	3	4	5	6
Viscosidad a 100% [mPa s]	1959 ⁽¹⁾	2500	1500	4800 ⁽¹⁾	3250 ⁽¹⁾	5260 ⁽¹⁾
Contenido de óxido de alquilenio [% en peso]	31	31	32	30	30	36
Contenido de poliisocianato [% en peso]	11,3	11,5	9,9	12,0	12,2	12,5
Índice de acidez [mg de KOH/g]	8,1	8,0	6,8	9,6	11,1	9,0

(1) con un contenido de material sólido de 97% en peso y un contenido de agua de 3% en peso (el contenido de agua está condicionado a la preparación)

10

Tabla 3: Propiedades de los metacrilatos de poliuretano diluibles en agua (comparativo)

Ejemplo	7 (comp.)	8 (comp.)	9 (comp.)	10 (comp.)	11 (comp.)	12 (comp.)	13 (comp.)
Viscosidad a 100% [mPa s]	8000	sólido	830	2300	6800	11100 ⁽¹⁾	1850 ⁽¹⁾
Contenido de óxido de alquilenio [% en peso]	56	50	44	34	57	30	36
Contenido de poliisocianato [% en peso]	15,4	7,4	4,8	9,0	13,5	13,2	11,0
Índice de acidez [mg de KOH/g]	0	0	0	0	0	7,9	2,5

comp. = comparativo
 (1) con un contenido de material sólido de 97% en peso y un contenido de agua de 3% en peso (el contenido de agua está condicionado a la preparación)

Formulación de la laca y ensayo técnico de aplicación

15 Los metacrilatos de poliuretano diluibles en agua, preparados, se mezclaron bajo cizallamiento en el dispersor a 2000 revoluciones durante 10 minutos con 3% en peso de Irgacure® 500 (mezcla de benzofenona y (1-hidroxiciclohexil)fenilcetona de la sociedad BASF SE, Ludwigshafen, DE) y la correspondiente cantidad de agua (véanse Tablas 4 y 5). Mediante una rasqueta de cajón con una hendidura de 90 µm se extendió la mezcla en forma de fina película sobre una placa de vidrio o una placa de madera de roble. Después de la radiación UV (emisor de mercurio de media presión, IST Metz GmbH, Nürtingen, DE 411 mJ/cm²) se obtuvieron recubrimientos sólidos transparentes.

20

La dureza de la película se examinó sobre vidrio por el experto en la materia clavando la uña en la laca, y es subjetiva. (Nota 5: la laca permanece intacta; nota 1: la laca se puede aplastar de forma muy clara y se daña).

La estabilidad de la laca se examinó a 23°C (TA) en relación a, después de cuántos días tenía lugar una separación de fases o una sedimentación.

25 La adherencia al roble se midió mediante el corte en rejilla conforme a DIN EN ISO 2409 (nota 0: los bordes del corte son totalmente lisos; ninguno de los cuadrados de la rejilla se ha desprendido).

La dureza de péndulo según Kónig se examinó sobre vidrio según DIN EN ISO 1522.

30 El examen frente a productos químicos, tal como lejía de sodio al 10% o etanol al 48%, tiene lugar conforme DIN 68861-1 y DIN EN 12720 sobre una placa de madera de roble. (Nota 5: la laca permanece inalterada, nota 1: fuerte modificación de la superficie, por ejemplo desprendimiento de la laca).

Tabla 4: resultados del examen sobre madera, respectivamente vidrio

Ejemplo	1	2	3	4	5	6
Viscosidad de cizallamiento a 100% [mPa s]	1959 ⁽¹⁾	2500	1500	4800 ⁽¹⁾	5250 ⁽¹⁾	5260 ⁽¹⁾
Dureza de péndulo según König [s]	137	132	132	106	99	89
Resistencia frente a EtOH, 48%, 16 h, RT	5	5	1	5	1	5
Resistencia frente a NaOH, 40%, 16 h, RT	5	5	5	5	5	5
Adherencia (roble)	4	4	4	4	4	4
Dureza de la película	5	5	5	5	5	5
Viscosidad de cizallamiento a 90% [mPa s]	1280	1400	610	3200	2410	2100
Estabilidad en días	>30	>30	>30	>30	>30	>30
Adherencia (roble)	4	4	4	4	4	4
Viscosidad de cizallamiento a 80% [mPa s]	450	1910	600	2950	4220	1970
Estabilidad en días	>30	5	7	>30	>30	>30
Adherencia (roble)	0	0	0	0	0	0
Viscosidad de cizallamiento a 70% [mPa s]	300	1800	523	2500	3000	470
Estabilidad en días	>30	1	1	>30	>30	>30
Adherencia (roble)	0	0	0	0	0	0
Viscosidad de cizallamiento a 50% [mPa s]	120	50	40	270	270	40
Estabilidad en días	>30	>30	>30	>30	>30	>30
Adherencia (roble)						

(1) con un contenido de material sólido de 97% en peso y un contenido de agua de 3% en peso (el contenido de agua está condicionado a la preparación)
 (2) separación de fases inmediatamente o pocos minutos después de aplicar el barniz

Tabla 5: resultados del examen sobre madera, respectivamente vidrio

Ejemplo	7 (comp.)	8 (comp.)	9 (comp.)	10 (comp.)	11 (comp.)	12 (comp.)	13 (comp.)
Viscosidad de cizallamiento a 100% [mPa s]	8000 ⁽¹⁾	sólido	830	2300	6800	11100 ⁽¹⁾	1850 ⁽¹⁾
Dureza de péndulo según König [s]	26	70	40	73	114	120	73
Resistencia frente a EtOH, 48%, 16 h, TA	1	1	3	3	1	5	1
Resistencia frente a NaOH, 10%, 16 h, TA	1	1	3	3	2	5	1
Adherencia (roble)	4	4	4	4	4	4	4
Dureza de la película	1	4	4	4	1	5	3
Viscosidad de cizallamiento a 90% [mPa s]	2000	11000	370	1500	3000	9130	1600
Estabilidad en días	>30	>30	10	.(2)	>30	>30	>30
Adherencia (roble)	4	4	4	4	4	4	4
Viscosidad de cizallamiento a 80% [mPa s]	1800	5000	330	-	700	11300	950
Estabilidad en días	2	>30	1	-	>30	5	2
Adherencia (roble)	0	0	0	-	0	0	0
Viscosidad de cizallamiento a 70% [mPa s]	1200	4000	250	-	500	23000	650
Estabilidad en días	2	>0	1	-	>30	1	3
Adherencia (roble)	0	0	0	-	0	0	0
Viscosidad de cizallamiento a 50% [mPa s]	180	7000	-	-	.(2)	.(2)	.(2)
Estabilidad en días	1	>30	.(2)	-	-	-	-
Adherencia (roble)	0	0	0	-	-	-	-

(comp.) = comparativo
 (1) con un contenido de material sólido de 97% en peso y un contenido de agua de 3% en peso (el contenido de agua está condicionado a la preparación)
 (2) separación de fases inmediatamente o pocos minutos después de aplicar el barniz

5 Los ejemplos conformes a la invención (Tabla 4) muestran todas viscosidades de cizallamiento bajas y con buena capacidad de elaboración en el caso de un contenido de materia sólida de 100% en peso, respectivamente 97% en peso, de 1500-5260 mPas. En el sentido de la invención, todos ellos son también diluibles en agua. En el caso de

- 5 contenidos de agua de $\geq 20\%$ en peso, para los ejemplos conformes a la invención se alcanzan muy buenos resultados de adherencia. Las durezas de péndulo según König después del endurecimiento por rayos se sitúan, en conjunto, por encima de 89 segundos y fueron considerados por el experto en la materia como elevada dureza de la película (nota = 5). Los aglutinantes diluibles en agua conformes a la invención presentan suficientes estabilidades. Las resistencias frente a productos químicos son muy buenas.
- El ejemplo 10 (comparativo) está constituido análogamente al ejemplo 1, pero no posee grupos iónicos (componente (d) (Tabla 5). La laca se descompone ya con un contenido de materia sólida de 90% en peso, directamente después de añadirle agua.
- 10 En el Ejemplo 11 (comparativo), el reemplazamiento del polioli 1 escasamente alcoxlado, parcialmente acrilado, por el polioli 2 más alcoxlado, parcialmente acrilado, conduce ciertamente a una muy buena capacidad de dilución en agua, pero el elevado contenido de óxido de alquileo resultante en el aglutinante conduce a una peor dureza de la película y a malas resistencias frente a productos químicos.
- En el ejemplo 12 (comparativo) la incorporación parcial de un isocianato trifuncional conduce a una elevada viscosidad inicial. Además, el aglutinante no es diluible en agua en el sentido de la invención.
- 15 Los ejemplos 7, 8 y 9 (comparativos) son ciertamente diluibles en agua, sin embargo la estabilidad de los ejemplos 7 y 9 en el caso de contenidos de materia sólida $\leq 80\%$ en peso es insuficiente. El ejemplo 8 (comparativo) es sólido en el caso de un contenido de materia sólida de 100% en peso, lo cual se atribuye a la elevada proporción de polietilenglicol. Por lo tanto, el ejemplo 8 debe ser fundido con agua antes de la dilución, lo cual representa una desventaja para la manipulación.
- 20 La dureza de péndulo según König en los ejemplos 7 a 9 es escasa y da como resultado durezas de película menos buenas y, en gran parte, muy malas resistencia frente a productos químicos.

25

30

35

40

45

50

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de metacrilatos de poliuretano de baja viscosidad, diluibles en agua, **caracterizado porque** los metacrilatos de poliuretano se pueden obtener por reacción de los componentes
 - (a) al menos uno o varios poliisocianatos orgánicos con dos funciones isocianato,
 - 5 (b) al menos un polioxialquilenpoliol en base de una molécula de inicio con al menos tres funciones hidroxilo, el cual parcialmente por esterificación con ácido metacrílico ha reaccionado de tal modo que aún permanecen por término medio 0,2 a 1,5 funciones hidroxilo,
 - (d) al menos un compuesto con al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos una función iónica o potencialmente iónica,
- 10 **caracterizado porque** el producto de reacción de los componentes empleados presenta un contenido de NCO inferior a 0,5% en peso, y como compuesto de partida no se emplea ningún componente seleccionado del grupo constituido por
 - (i) poliisocianatos orgánicos con tres o más funciones isocianato,
 - 15 (ii) polioxialquilenpolioles que presentan como máximo dos funciones hidroxilo, pero ningún otro grupo reticulable por radiación actínica.
2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** como componente (c) contiene al menos un metacrilato de hidroxialquilo.
3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** como componente (e) contiene un compuesto orgánico que presenta una o dos funciones reactivas con isocianato y un peso molecular inferior a 240 g/mol.
- 20 4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los metacrilatos de poliuretano contienen menos de 40% en peso de unidades de óxido de alquileo.
5. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el componente (d) es al menos un compuesto con al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo (d2.1) potencialmente aniónico.
- 25 6. Procedimiento conforme a la reivindicación 5, **caracterizado porque** el componente (d) se selecciona del grupo constituido por los productos de adición de ácido acrílico a diaminas en la relación 1:1.
7. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el componente (a) se emplea en cantidades de 8 a 40% en peso, el componente (b) en cantidades de 40 a 90% en peso, el componente (c) en cantidades de 0 a 20% en peso, el componente (d) en cantidades de 1 a 6% en peso y el componente (e) en cantidades de 0 a 20% en peso, siendo 100 la suma de los % en peso de los componentes (a) a (e).
- 30 8. Metacrilatos de poliuretano diluibles en agua, obtenibles según el procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 35 9. Metacrilatos de poliuretano diluibles en agua conformes a la reivindicación 8 para la preparación de recubrimientos, especialmente de lacas y pegamentos.
10. Agente de recubrimiento que contiene los metacrilatos de poliuretano diluibles en agua conformes a la reivindicación 8.
11. Agentes de recubrimiento que contienen
 - 40 A) uno o varios metacrilatos de uretano conformes a la reivindicación 8,
 - B) compuestos diferentes de A), los cuales presentan grupos que, por efecto de la radiación actínica, reaccionan bajo polimerización con compuestos etilénicamente insaturados,
 - C) aglutinantes acuosos no endurecibles por radiación,
 - D) iniciadores,
 - 45 E) eventualmente agua y/o disolventes,
 - F) eventualmente coadyuvantes y aditivos.

12. Agentes de recubrimiento que contienen
- A) uno o varios metacrilatos de uretano conformes a la reivindicación 8,
 - B) compuestos disueltos o dispersos en agua, que contienen grupos insaturados, endurecibles por radiación,
 - 5 C) compuestos disueltos o dispersos en agua, que no contienen grupos insaturados, endurecibles por radiación,
 - D) iniciadores,
 - E) eventualmente agua y/o disolventes
 - F) eventualmente coadyuvantes y aditivos.
- 10 13. Utilización de los agentes de recubrimiento conformes a la reivindicación 10, para la preparación de recubrimientos de madera, sustratos de tipo madera, corcho y sustratos que contienen fibra de celulosa.
14. Sustratos recubiertos con los agentes de recubrimiento conformes a la reivindicación 10.