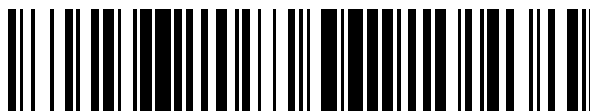


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 938**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/28** (2006.01)

**C08G 18/67** (2006.01)

**C08G 18/72** (2006.01)

**C08G 18/81** (2006.01)

**C09D 5/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2012 E 12704425 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2015 EP 2678364**

54 Título: **Agentes para modificar la reología para masas de recubrimiento que pueden curar por radiación**

30 Prioridad:

**22.02.2011 EP 11155426**

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

**19.05.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHWALM, REINHOLD y  
BECK, ERICH**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 535 938 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

Agentes para modificar la reología para masas de recubrimiento que pueden curar por radiación

5 La presente invención se refiere a compuestos que pueden curar por radiación, su uso en masas de recubrimiento que pueden curar por radiación, tales masas de recubrimiento que pueden curar por radiación y el empleo de los nuevos compuestos que pueden curar por radiación como agentes para modificar la reología de masas de recubrimiento que pueden curar por radiación.

10 Para la aplicación de recubrimientos, en particular por medio de aplicación por atomización, tienen que emplearse formulaciones con viscosidad relativamente baja. La baja viscosidad de las formulaciones provoca en particular entonces dificultades, cuando tienen que recubrirse componentes verticales, puesto que en este caso ocurre un escurrimiento del recubrimiento y con ello una distribución no homogénea de espesor de capa en el componente. Estos problemas son relativamente poco marcados en formulaciones acuosas o con alto contenido de solvente, 15 puesto que la viscosidad se eleva claramente por evaporación del solvente o agua durante la aplicación.

Para lacas de solvente con un contenido elevado de materia sólida y en particular para lacas que pueden ser curadas 100 % con UV, casi no es detectable una elevación de la viscosidad. De allí que los agentes para mejorar la reología empleados de manera clásica (espesantes o agentes de control de arqueamiento) actúan poco o sólo en 20 elevadas concentraciones.

Puesto que las elevadas concentraciones en agentes adyuvantes en particular para lacas que pueden ser curadas con UV reducen el espesor de la red, existe una necesidad de agentes mejorados para modificar positivamente la reología o tales, que no afecten negativamente de manera significativa el espesor de la red. 25

Son ya conocidos los agentes para mejorar la reología, que son obtenibles por reacción de un isocianato con una amina para dar una urea.

30 La WO 2005/005558 (= US 7576151) describe la reacción de poliisocianatos con ésteres de aminoácidos.

La US 4,311,622, EP 198519 y la EP 192304 describen la reacción preferiblemente estequiométrica de isocianatos con monoaminas, entre otras bencilamina, y el uso de los productos así obtenidos como agentes para mejorar la reología.

35 Es desventajoso que estos agentes para mejorar la reología, como se estableció arriba, reduzcan el espesor de la red en masas de recubrimiento que pueden curar por radiación.

La US 4,965,317 describe agentes para mejorar la reología, que pueden ser obtenidos mediante copolimerización de monómeros que pueden polimerizar por radicales libres con monómeros que contienen grupos isocianato, o bien 40 modificación subsiguiente con grupos isocianato.

La US 4,540,734 describe agentes para mejorar la reología, para los cuales primero se produce un prepolímero que contiene grupos isocianato, el cual reacciona a continuación con etanolaminas hasta dar un agente para mejorar la reología terminado en urea. 45

La WO 02/064684 describe como agente para mejorar la reología, el producto de reacción de la transformación de isocianatos con aminas.

50 El documento US 6 069 217 manifiesta agentes para mejorar la reología, que son empleados en composiciones de recubrimiento (ver columna 1, filas 8-26, columna 14, filas 54-56 y columna 15, fila 6). En el ejemplo 1 se describe la producción del adyuvante: se hacen reaccionar entre otros hidroxietilmetacrilato, hexametilendiisocianato y 1,3-propanodiamina de sebo hidrogenada en N. En la 1,3-propanodiamina de sebo N-hidrogenada, R<sup>1</sup> es hidrógeno y R<sup>2</sup> es un grupo alquilo, el cual exhibe en la mitad de la cadena un heteroátomo. Además, en la columna 10, fila 38 se propone el empleo de bencilamina como alternativa de agente de protección. 55

Ninguno de los documentos resuelve el problema de la reducción del espesor de la red, en su uso en masas de recubrimiento que pueden curar por radiación.

60 El objetivo es logrado mediante agentes para mejorar la reología, que contienen

- por lo menos un grupo (met)acrilato y con él unido
- por lo menos un grupo urea de la fórmula (I)

65 
$$\text{-NH-(CO)-NR}^1\text{R}^2$$

donde

5 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son en cada caso independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo, arilo, cicloalquilo, aralquilo, con la condición de que por lo menos uno de los radicales es diferente a hidrógeno.

En una forma preferida de operar, por lo menos uno, preferiblemente exactamente uno de los radicales R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es un radical de la fórmula (II)

10 
$$-R^3-R^4,$$

Donde

15 R<sup>3</sup> representa alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, preferiblemente alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, de modo particular preferiblemente alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub>, y de modo muy particular preferiblemente metileno y  
R<sup>4</sup> representa arilo, C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> opcionalmente sustituido, preferiblemente no sustituido.

20 Una forma de operar preferida de modo particular consiste en que uno de los radicales R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representa hidrógeno y uno representa un radical de la fórmula (II).

En el marco de este escrito, se entiende por un radical alquilo un radical hidrocarburo alifático, de cadena abierta, ramificado o no ramificado, con 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 10, de modo particular preferiblemente 1 a 8 y de modo muy particular preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono.

25 Son ejemplos de radicales alquilo metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, tert-butilo, n-hexilo, n-heptilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo. Son radicales alquilo preferidos metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, tert-butilo, n-hexilo, n-heptilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, de modo particular son preferidos metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, tert-butilo y de modo muy particular son preferidos metilo, etilo, iso-propilo, n-butilo, tert-butilo.

30 En el marco de este escrito, se entiende por un radical arilo un sistema anular aromático, opcionalmente sustituido, que exhibe 6 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un sistema anular que exhibe 6 a 12 átomos de carbono, opcionalmente sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos.

35 Son ejemplos de ello fenilo, toliilo, xililo, α-naftilo, β-naftilo, fluorenilo, 4-difenililo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, difluorofenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, etilfenilo, dietilfenilo, iso-propilfenilo, tert.-butilfenilo, dodecilfenilo, metoxifenilo, dimetoxifenilo, etoxifenilo, hexiloxifenilo, metilnaftilo, isopropilnaftilo, cloronaftilo, etoxinaftilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,6-diclorofenilo, 4-bromofenilo, 2- o 4-nitrofenilo, 2,4- o 2,6-dinitrofenilo, 4-dimetilaminofenilo, 4-acetilfenilo, metoxietilfenilo o etoximetilfenilo. Se prefieren fenilo, toliilo, α-naftilo, β-naftilo, fluorenilo, de modo particular se prefieren fenilo, β-naftilo, fluorenilo, de modo muy particular se prefiere fenilo.

40 En el marco de este escrito se entiende por cicloalquilo, un cicloalquilo C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub> dado el caso sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo, cicloctilo, ciclododecilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, dietilciclohexilo, butilciclohexilo, metoxiciclohexilo, dimetoxiciclohexilo, dietoxiciclohexilo, butilthiociclohexilo, clorociclohexilo, diclorociclohexilo, diclorociclopentilo así como un sistema bicíclico saturado o insaturado como por ejemplo norbornilo o norbornenilo. Preferiblemente el cicloalquilo es no sustituido.

50 El cicloalquilo preferido es ciclopentilo, ciclohexilo, cicloctilo, ciclododecilo, de modo particular se prefiere ciclopentilo, ciclohexilo.

55 En el marco de este escrito se entiende por un aralquilo, un radical alquilo sustituido por uno o varios, preferiblemente exactamente un radical arilo. Preferiblemente un radical arilo exhibe 6 a 12 átomos de carbono y el radical alquilo exhibe 1 a 6, de modo particular preferiblemente 1 a 4, de modo muy particular preferiblemente 1 a 2 y en particular exactamente un átomo de carbono.

60 Son ejemplos de aralquilo bencilo, 2-feniletilo, 2-fenilpropilo, 2-fenilprop-2-ilo, se prefieren bencilo, 2-feniletilo, de modo particular se prefiere bencilo.

65 El alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, preferiblemente alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, de modo particular preferiblemente alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> es por ejemplo metileno, 1,2-etileno, 1,2- o 1,3-propileno, 1,2-, 1,3- o 1,4-butileno, 1,6-hexileno, 1,8-octileno, 1,1-dimetil-1,2-etileno o 1,2-dimetil-1,2-etileno. Una posibilidad preferida para producir tales agentes para mejorar la reología consiste en la construcción de un (met)acrilato de poliuretano (A), en la cual se hace reaccionar por lo menos un

compuesto que exhibe por lo menos un, preferiblemente exactamente un grupo reactivo frente al isocianato y por lo menos un grupo (met)acrilato, con por lo menos un di- o poliisocianato y opcionalmente otros componentes constitutivos, de modo que por molécula en promedio estadístico permanece aún por lo menos un grupo isocianato libre y este por lo menos un grupo isocianato libre reacciona con una amina de la fórmula (III)

5



De modo particularmente preferido los (met)acrilatos de poliuretano (A) que pueden curar por radiación están compuestos de

10

(a1) por lo menos un diisocianato alifático y/o cicloalifático y/o por lo menos un poliisocianato a base de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos,

15

(a2) por lo menos un compuesto con por lo menos uno, preferiblemente exactamente un grupo reactivo hacia los grupos isocianato y por lo menos un doble enlace C=C que puede polimerizar por radicales libres,

20

(a3) opcionalmente por lo menos un compuesto con por lo menos dos grupos reactivos hacia los grupos isocianato, que son elegidos de entre grupos hidrox-, mercapto-, amino primarios y/o secundarios, con un peso molecular promedio aritmético Mn no superior a 500 g/mol,

(a4) opcionalmente por lo menos un compuesto con por lo menos dos grupos reactivos hacia los grupos isocianato, que son elegidos de entre grupos hidrox-, mercapto-, amino primarios y/o secundarios, con un peso molecular promedio aritmético Mn superior a 500 g/mol,

25

(a5) por lo menos una amina de la fórmula (III)



así como

30

(a6) opcionalmente por lo menos un compuesto diferente de (a2) y (a5), el cual exhibe exactamente un grupo reactivo hacia los grupos isocianato así como

35

(a7) de modo opcional por lo menos un poliisocianato diferente de (a1).

En los compuestos (A) preferiblemente no se emplean compuestos que tengan grupos isocianato, en los cuales los grupos isocianato hayan reaccionado parcial o totalmente con los denominados agentes de bloqueo. Al respecto, por agentes de bloqueo se entienden compuestos que convierten los grupos isocianato en grupos isocianato bloqueados (bloqueados o bien protegidos), los cuales entonces por debajo de las denominadas temperaturas de eliminación de bloqueo no muestran las reacciones comunes de un grupo isocianato libre. Tales compuestos de acuerdo con la invención con grupos isocianato bloqueados preferiblemente no empleados, están para el uso comúnmente en agentes de recubrimiento de curado dual, los cuales tienen curado final por curado de grupos isocianato. Preferiblemente, después de su producción, los poliuretanos de acuerdo con la invención no exhiben ya esencialmente ningún grupo isocianato libre, es decir, por regla general menos de 1 % en peso de NCO, preferiblemente menos de 0,75, de modo particular preferiblemente menos de 0,66 y de modo muy particular preferiblemente menos de 0,3 % en peso de NCO (calculado con un peso molecular de 42 g/mol).

40

45

Componentes (a1)

50

Como poliisocianatos como componentes (a1) son adecuados para los poliuretanos de acuerdo con la invención, de modo particular poliisocianatos a base de diisocianatos (ciclo)alifáticos. Como componentes (a1) son adecuados adicionalmente diisocianatos (ciclo)alifáticos.

55

En este escrito, el concepto de (ciclo)alifático representa brevemente cicloalifático o alifático.

Los isocianatos cicloalifáticos son aquellos que contienen por lo menos un sistema anular cicloalifático.

Son isocianatos alifáticos aquellos que contienen exclusivamente cadenas rectas o ramificadas, por consiguiente compuestos acíclicos.

60

Los poliisocianatos de acuerdo con la invención que pueden ser usados no exhiben grupos aromáticos.

Los isocianatos monoméricos son preferiblemente diisocianatos, que portan exactamente dos grupos isocianato. Sin embargo, podrían ser también en principio monoisocianatos con un grupo isocianato, pero estos son menos preferidos.

65

En principio entran en consideración también isocianatos superiores con en promedio más de 2 grupos isocianato, pero estos son menos preferidos. Para ello son adecuados por ejemplo triisocianatos como triisocianatononano o 2'-isocianatoetil-(2,6-diisocianatohexanoato), o la mezcla de di-, tri- y poliisocianatos superiores.

Los isocianatos monoméricos no exhiben esencialmente ningún producto de reacción de los grupos isocianato con sí mismos. Los isocianatos monoméricos son preferiblemente isocianatos con 4 a 20 átomos de C. Son ejemplos de diisocianatos alifáticos comunes tetrametilendiisocianato, 1,5-pentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (1,6-diisocianatohexano), octametilendiisocianato, decametilendiisocianato, dodecetilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, derivados del diisocianato de lisina, (por ejemplo metil- o etil-2,6-diisocianatohexanoato), trimetilhexanodiisocianato o tetrametilhexanodiisocianato. Son ejemplos de diisocianatos cicloalifáticos 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforondiisocianato), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4-, o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano así como mezclas de isómeros de 3 (o bien 4), 8 (o bien 9)-bis(isocianatometil)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano.

Son diisocianatos preferidos de modo particular 1,6-hexametilendiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclo-hexano e isoforondiisocianato, de modo muy particular se prefieren isoforondiisocianato y 1,6-hexametilendiisocianato, en particular se prefiere isoforondiisocianato.

Pueden estar presentes también mezclas de los mencionados isocianatos.

El isoforondiisocianato está presente mayormente como una mezcla y concretamente de los isómeros cis y trans, por regla general en relación de aproximadamente 60:40 a 80:20 (peso a peso), preferiblemente en la relación de aproximadamente 70:30 a 75:25 y de modo particular preferiblemente en relación de aproximadamente 75:25.

Para el método de acuerdo con la invención, el contenido de compuestos isoméricos en el diisocianato no juega ningún papel decisivo. De este modo, por ejemplo el 1,6-hexametilendiisocianato puede contener una pequeña proporción de 2- y/o 3-metil-1,5-pentametilendiisocianato.

Para la presente invención, los poliisocianatos pueden ser empleados tanto a base de tales diisocianatos, que son obtenidos mediante reacción de las correspondientes aminas con fosgeno, como también tales que son producidos sin el empleo de fosgeno, es decir según métodos libres de fosgeno. Según datos de las EP-A-0 126 299 (US 4 596 678), EP-A-126 300 (US 4 596 679) y EP-A-355 443 (US 5 087 739) pueden producirse por ejemplo diisocianatos (ciclo)alifáticos, como 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), mediante reacción de diaminas (ciclo)-alifáticas con por ejemplo urea y alcoholes hasta dar ésteres (ciclo)alifáticos de ácido biscarbámico, y su escisión térmica en los correspondientes diisocianatos y alcoholes. La síntesis ocurre mayormente de manera continua en un método circular y dado el caso en presencia de ésteres de ácido carbámico sustituidos en N, dialquilcarbonatos y otros productos secundarios retornados del proceso de reacción. Los diisocianatos así obtenidos exhiben por regla general una proporción muy baja o incluso no detectable de compuestos clorados, lo cual puede conducir a números de color convenientes en los productos. Representa otra ventaja de la presente invención que el método de acuerdo con la invención se basa en diisocianatos alifáticos y es independiente de su producción, es decir independiente de si la producción ocurre por una reacción con fosgeno o por un método libre de fosgeno.

En una forma de operar de la presente invención, el diisocianato exhibe un contenido total de cloro que puede ser hidrolizado, inferior a 200 ppm, preferiblemente inferior a 120 ppm, de modo particular preferiblemente inferior a 80 ppm, de modo muy particular preferiblemente inferior a 50 ppm, en particular inferior a 15 ppm y especialmente inferior a 10 ppm. Esto puede ser medido por ejemplo mediante el escrito ASTM D4663-98. Evidentemente pueden emplearse también diisocianatos con un elevado contenido de cloro, por ejemplo hasta 500 ppm.

Evidentemente pueden emplearse también mezclas de diisocianatos, que habían sido obtenidos por reacción de la correspondiente diamina con por ejemplo urea y alcoholes y escisión de los ésteres de ácido biscarbámico obtenidos, con tales diisocianatos, que habían sido obtenidos por reacción con fosgeno de la correspondiente amina.

Los poliisocianatos a base de estos diisocianatos son preferiblemente los siguientes compuestos:

1) Poliisocianatos que exhiben grupos isocianurato de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos. Son preferidos modo particular aquí los correspondientes isocianatos-isocianuratos alifáticos y/o cicloalifáticos y en particular los que son a base de hexametilendiisocianato y/o isoforondiisocianato. Los isocianuratos existentes al respecto son en particular tris-isocianatoalquil- o bien trisisocianatocicloalquil-isocianuratos, que representan trímeros cíclicos de los diisocianatos, o mezclas con su homólogos superiores que exhiben más de un anillo isocianurato. Los isocianato-isocianuratos tienen en general un contenido de NCO de 10 a 30 % en peso, en particular 15 a 25 % en peso y el número de grupos funcionales promedio NCO de 2,6 a 8.

2) Poliisocianatos que exhiben grupos uretdiona con grupos isocianato unidos de manera alifática y/o cicloalifática, preferiblemente unidos de manera alifática y/o cicloalifática y en particular que se derivan de hexametilendiisocianato

o isoforondiisocianato. Los diisocianatos de uretdiona son productos cíclicos de formación de dímeros de diisocianatos.

En el marco de esta invención, los poliisocianatos que exhiben grupos uretdiona son obtenidos en mezcla con otros poliisocianatos, en particular los mencionados bajo 1). Para ello pueden hacerse reaccionar los diisocianatos bajo condiciones de reacción bajo las cuales se forman tanto grupos uretdiona como también los otros poliisocianatos, o se forman primero los grupos uretdiona y a continuación estos reaccionan hasta dar los otros poliisocianatos o reaccionan los diisocianatos primero hasta dar los otros poliisocianatos y a continuación reaccionan estos hasta dar los productos que tienen grupos uretdiona.

3) Poliisocianatos que exhiben grupos uretano- y/o alofanato con grupos isocianato unidos de manera alifática o cicloalifática, como se obtienen por ejemplo por reacción de cantidades en exceso de diisocianato, por ejemplo hexametildiisocianato o isoforondiisocianato, con alcoholes mono o polivalentes. Estos poliisocianatos que exhiben grupos uretano y/o alofanato tienen en general un contenido de NCO de 12 a 24 % en peso y un número promedio de grupos funcionales NCO de 2,1 a 4,5. Tales poliisocianatos que exhiben grupos uretano y/o alofanato pueden ser producidos sin catálisis o preferiblemente en presencia de catalizadores, como por ejemplo carboxilatos o hidróxidos de amonio, o catalizadores para introducir grupos alofanato, por ejemplo compuestos de Zn(II), en cada caso en presencia de alcoholes mono, di o polivalentes, preferiblemente alcoholes monovalentes. Los poliisocianatos que exhiben grupos uretano- y/o alofanato pueden ser producidos también en mezcla con otros poliisocianatos, en particular los mencionados bajo (1).

4) Poliisocianatos modificados con uretonimina.

5) Poliisocianatos modificados con carbodiimida.

6) Poliisocianatos hiper-ramificados, como se conocen por ejemplo partir de la DE-A1 10013186 o DE-A1 10013187.

7) Prepolímeros de poliuretano-poliisocianato, de di- y/o poliisocianatos con alcoholes.

8) Prepolímeros de poliurea-poliisocianato.

9) Poliisocianatos modificados para que sean hidrófilos, es decir, poliisocianatos que aparte de los grupos descritos bajo 1-10 contienen tales grupos, que por adición formal de moléculas con grupos reactivos con NCO y grupos que confieren carácter hidrófilo a los grupos isocianato, surgen las moléculas precedentes. Estos últimos son grupos no iónicos como óxido de alquil-polietileno y/o iónicos, los cuales se derivan por ejemplo de ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico o ácido sulfónico, o bien sus sales.

10) Poliisocianatos que contienen grupos iminoxadiazindiona, preferiblemente derivados de hexametildiisocianato o isoforondiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos iminoxadiazindiona pueden ser producidos a partir de diisocianatos por medio de catalizadores especiales.

En los compuestos preferidos (a1) el poliisocianato contiene por lo menos una agrupación elegida de entre el grupo consistente en isocianuratos, biurets y alofanatos, preferiblemente entre el grupo consistente en isocianuratos y alofanatos, como se describe en la WO 00/39183, que es componente de referencia de la presente divulgación, de modo particular preferiblemente es un poliisocianato que contiene grupos isocianurato. En una forma de operar particularmente preferida el poliisocianato (a1) es un poliisocianato a base de 1,6-hexametildiisocianato y/o isoforondiisocianato, de modo muy particular preferiblemente a base de isoforondiisocianato.

En particular el compuesto (a1) es un poliisocianato que contiene grupos isocianurato a base de 1,6-hexametildiisocianato.

En otra forma preferida de operar, los poliisocianatos (a1) son poliisocianatos que contienen grupos alofanato, en los cuales por lo menos una parte de los componentes (a2) está unida a grupos alofanato, como se describe en la WO 00/39183. En particular son poliisocianatos a base de 1,6-hexametildiisocianato.

Componentes (a2)

Los componentes (a2) son por lo menos uno, por ejemplo uno a tres, preferiblemente uno a dos y de modo muy particular preferiblemente exactamente un compuesto con por lo menos un, preferiblemente exactamente un grupo reactivo hacia los grupos isocianato y por lo menos un, preferiblemente uno a tres, de modo particular preferiblemente un a dos y de modo muy particular preferiblemente exactamente un doble enlace C=C que puede polimerizar por radicales libres.

Son compuestos preferidos de los componentes (a2) por ejemplo los ésteres de alcoholes di o polivalentes con ácidos mono- y/o dicarboxílicos  $\alpha,\beta$  etilénicamente insaturados y sus anhídridos. Como ácidos mono- y/o dicarboxílicos  $\alpha,\beta$  etilénicamente insaturados y sus anhídridos pueden emplearse por ejemplo ácido acrílico, ácido

metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido crotonico, ácido itacónico, etc. Preferiblemente se emplean ácido acrílico y ácido metacrílico, de modo particular preferiblemente ácido acrílico.

5 Son alcoholes adecuados por ejemplo dioles como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,1-dimetil-etano-1,2-diol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, hidroxipivalato de neopentilglicilo, 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, bis-(4-hidroxiciclohexan)isopropiliden, tetrametilciclobutanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, cicloctanodiol, norbornanodiol, pinandiol, decalindiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,4-di-etil-octano-1,3-diol, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol B, bisfenol S, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, triciclohexanodimetanol.

10 Los trioles y polioles adecuados exhiben por ejemplo 3 a 25, preferiblemente 3 a 18 átomos de carbono. Entre ellos se cuentan por ejemplo trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloetano, pentaeritritol, glicerina, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, ditrimetilolpropano, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomaltol.

15 Preferiblemente, los compuestos de los componentes (a2) son elegidos de entre 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxipropilmetacrilato, 3-hidroxibutilacrilato, 3-hidroxibutilmetacrilato, 4-hidroxibutilacrilato, 4-hidroxibutilmetacrilato, 6-hidroxihexilacrilato, 6-hidroxihexilmetacrilato, 3-hidroxietilhexilacrilato, 3-hidroxietilhexilmetacrilato, trimetilolpropanomono- o -diacrilato, pentaeritritoldi- o -triacrilato, dipentaeritritolpentaacrilato y mezclas de ellos.

20 De modo particular como compuestos (a2) se prefieren 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxipropilmetacrilato, pentaeritritoltriacrilato y dipentaeritritolpentaacrilato.

25 Son compuestos (a2) preferidos 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxipropilmetacrilato y pentaeritritoltriacrilato, de modo particular se prefieren 2-hidroxietilacrilato y pentaeritritoltriacrilato y de modo muy particular se prefiere 2-hidroxietilacrilato.

30 Componentes a3)

35 Los componentes opcionales a3) son por lo menos un compuesto con por lo menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato, que son elegidos de entre grupos hidroxilo, mercapto, amino primarios y/o secundarios, preferiblemente hidroxilo y grupos amino primarios, de modo particular preferiblemente grupos hidroxilo.

40 Los alcoholes de bajo peso molecular a3) tienen un peso molecular no mayor a 500 g/mol. De modo particular se prefieren los alcoholes con 2 a 20 átomos de carbono y por ejemplo 2 a 6 grupos hidroxilo, preferiblemente 2 a 4, de modo particular 2 a 3 y de modo muy particular preferiblemente exactamente 2 grupos hidroxilo. En particular se prefieren dioles de cadena corta estables a la hidrólisis con 4 a 20, preferiblemente 6 a 12 átomos de carbono. Entre ellos se cuentan preferiblemente 1,1-, 1,2-, 1,3- o 1,4-di(hidroximetil)ciclohexano, 2,2-bis(4'-hidroxiciclohexil)propano, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, tetrametilciclobutanodiol, cicloctanodiol o norbornanodiol. De modo particular preferiblemente se usan dioles de hidrocarburos alifáticos, como los isómeros butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, undecanodiol y dodecanodiol. De modo particular preferiblemente son 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,5-hexanodiol, isómeros de di(hidroximetil)ciclohexano y 2,2-bis(4'-hidroxiciclohexil) propano. De modo muy particular preferiblemente los dioles (a3) son dioles cicloalifáticos, en particular 1,1-, 1,2-, 1,3- o 1,4-di(hidroximetil)ciclohexano, 2,2-bis(4'-hidroxiciclohexil)propano, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol.

50 Componentes a4)

55 Son compuestos a4) adecuados además los polioles poliméricos. Preferiblemente el peso molecular promedio aritmético  $M_n$  de estos polímeros está en un rango de aproximadamente 500 a 100.000, de modo particular preferiblemente 500 a 10.000. Los números OH están preferiblemente en un rango de aproximadamente 20 a 300 mg KOH/g de polímero.

60 Preferiblemente son compuestos a4) los poliesteres, polieteres así como policarbonatopolioles, de modo particular preferiblemente poliesteres y polieteres y de modo muy particular preferiblemente poliesteres.

65 Son poliesteres preferidos aquellos a base de ácidos alifáticos, ácidos cicloalifáticos y/o ácidos di-, tri- y/o policarboxílicos aromáticos con di-, tri- y/o polioles así como poliesteres a base de lactona.

Los poliesterpolioles, son conocidos por ejemplo de la Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, página 62 a 65. Preferiblemente se emplean poliesterpolioles, que son obtenidos por reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, para la producción de poliesterpolioles pueden emplearse también los correspondientes anhídridos de ácidos

policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes pequeños o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y dado el caso, por ejemplo estar sustituidos por átomos de halógeno y/o ser insaturados. Como ejemplos de ellos se mencionan:

5 ácido oxálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido o-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido azelaico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico o ácido tetrahidroftálico, ácido subérico, ácido azelaico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilenotetrahidroftálico, anhídrido glutárico, anhídrido maleico, ácidos grasos diméricos, sus isómeros y productos de hidrogenación así  
10 como derivados que pueden formar ésteres, como anhídridos o dialquilésteres, por ejemplo se emplean alquilésteres C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente metil-, etil- o n-butilésteres, de los mencionados ácidos. Se prefieren los ácidos dicarboxílicos de la fórmula general HOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-COH, donde y es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20, de modo particular preferiblemente ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecanodicarboxílico.

15 Para la producción de los poliesteroles, como alcoholes polivalentes entran en consideración 1,2-propanodiol, etilenglicol, 2,2-dimetil-1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,4-dietiloctano-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, poli-THF con una masa molar entre 162 y 2000, poli-1,3-propanodiol con una masa molar entre 134 y 2000, poli-1,2-propanodiol con una masa molar entre 134 y 2000, polietilenglicol con una masa molar entre 106 y 2000, neopentilglicol, hidroxipivalato de  
20 neopentilglicolilo, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloleetano, neopentilglicol, pentaeritritol, glicerina, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomaltol, los cuales dado el caso pueden tener grupos alcoxi, como se describió arriba.

25 Se prefieren los alcoholes de la fórmula general HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-OH, donde x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20. Se prefieren etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. Además, se prefiere neopentilglicol.

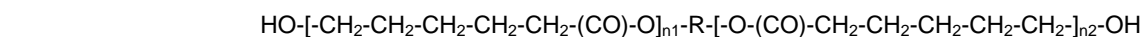
30 Además entran en consideración también policarbonato-dioles, como pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes constitutivos de los poliesterpolioles.

35 Son adecuados también poliesterdioles a base de lactona, donde son homopolimerizados o polimerizados mixtos de lactonas, preferiblemente productos de adición de lactonas que exhiben grupos hidroxilo terminales, sobre una molécula iniciadora adecuada difuncional. Como lactonas entran en consideración preferiblemente aquellas que se derivan de compuestos de la fórmula general HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-COH, donde z es un número de 1 a 20 y un átomo de H de una unidad metileno puede estar sustituido también por un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Son ejemplos ε-caprolactona β-propiolactona gamma-butirolactona y/o metil-ε-caprolactona, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 6-hidroxi-2-naftalénico o pivalolactona así como mezclas. Por ejemplo son componentes iniciadores adecuados los alcoholes divalentes de bajo peso molecular mencionados previamente como componentes constitutivos de los poliesterpolioles. Los correspondientes polimerizados de la ε-caprolactona son preferidos de modo particular. También pueden emplearse poliesterdioles o polieterdioles pequeños como iniciadores para la producción de polimerizados de lactona. En lugar de los polimerizados de lactonas pueden emplearse también los correspondientes policondensados químicamente  
45 equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

Preferiblemente el poliesterol a base de lactona es un policaprolactonadiol, el cual es un producto de adición de caprolactona sobre un diol HO-R-OH, que exhibe la fórmula



o



donde

n, n1 y n2 representan números enteros positivos, para los cuales aplica n = 1 a 5 y (n1 + n2) = 1 a 5 y

60 R un radical alifático o cicloalifático con dos uniones, con por lo menos un átomo de carbono, preferiblemente 2 a 20, de modo particular preferiblemente 2 a 10, de modo muy particular preferiblemente 3 a 6 átomos de carbono.

65 Son radicales alifáticos R por ejemplo alquileo lineal o ramificado, por ejemplo, metileno, 1,2-etileno, 1,2- o 1,3-propileno, 1,2-, 1,3- o 1,4-butileno, 1,1-dimetil-1,2-etileno o 1,2-dimetil-1,2-etileno, 1,5-pentileno, 1,6-hexileno, 1,8-



octileno, 1,10-decileno, o 1,12-dodecileno. Se prefieren 1,2-etileno, 1,2- o 1,3-pro-pileno, 1,4-butileno y 1,5-pentileno, de modo particular preferiblemente 1,4-butileno y 1,6-hexileno.

5 Son imaginables, aunque también menos preferidos, radicales cicloalifáticos, por ejemplo ciclopropileno, ciclopentileno, ciclohexileno, ciclooctileno y ciclododecileno.

10 Los poliesteroles preferidos como compuestos (a4) exhiben un número de grupos funcionales hidroxilo libres de por lo menos 2, de modo particular preferiblemente de 2 a 6, de modo muy particular preferiblemente de 2 a 4, en particular de 2 a 3 y especialmente exactamente de 2.

15 Los pesos moleculares  $M_n$  de los poliesteroles están preferiblemente entre 500 y 4000 ( $M_n$  determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como estándar y tetrahidrofurano como agente de elución).

15 Componente (a5)

Como componente (a5) entra en consideración por lo menos una, preferiblemente una a tres, de modo particular preferiblemente una a dos y de modo muy particular preferiblemente exactamente una amina de la fórmula (III)



20 Este componente (a5) reacciona por lo menos parcialmente, preferiblemente completamente con grupos isocianato libres, de modo que se desarrollan grupos urea.

25 Los radicales  $R^1$  y  $R^2$  están definidos arriba.

Las aminas preferidas (a5) son aminas primarias o secundarias, preferiblemente son aminas primarias, de modo particular preferiblemente son anilina, anilinas sustituidas, en las cuales el radical fenilo porta uno o varios sustituyentes, bencilamina y bencilaminas, en las cuales el radical bencilo porta uno o varios sustituyentes.

30 De modo muy particular se prefieren anilinas, bencilaminas, bencilaminas sustituidas, como bromo-, cloro-, metoxi-, fluor-bencilamina, aminas ópticamente activas como se describe en WO 2005/005558, allí descritas de modo particular en página 3, fila 19 a página 10, fila 4 así como 9-amino-fluoreno.

35 Son ejemplos de bencilaminas sustituidas N-metilbencilamina, N-etilbencilamina, N-isopropilbencilamina, N-fenilbencilamina, dibencilamina, 2-metoxibencilamina, 2-clorobencilamina, 4-fluorobencilamina, 4-metilbencilamina, 4-metoxibencilamina, 3-(trifluorometil)-bencilamina, 2,6-difluorobencilamina, 3,4-diclorobencilamina, N-bencil-2-fenilamina, 1-naftilmetilamina, 4-hidroxi-3-metoxibencilamina (vainillilamina), 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina, fenilamina.

40 En particular se prefieren anilina y bencilamina, especialmente bencilamina.

Componentes (a6)

45 En los poliuretano(met)acrilatos de acuerdo con la invención pueden emplearse como componentes opcionales (a6) por lo menos otro compuesto con exactamente un grupo reactivo frente a grupos isocianato. Estos grupos pueden ser un grupo hidroxí, mercapto, o un grupo amino primario o secundario, sin embargo uno diferente al componente (a5). Son compuestos (a6) adecuados los compuestos conocidos comúnmente por los expertos, que son empleados comúnmente en la producción de poliuretano como denominados agentes de detención, para la disminución del número de grupos isocianato reactivos libres o bien para la modificación de las propiedades de poliuretano. Entre ellos se cuentan por ejemplo alcoholes monofuncionales, como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol etc. Son componentes (a6) adecuados también aminas con un grupo amino primario o secundario, como por ejemplo metilamina, etilamina, n-propilamina, diisopropilamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, etc.

55 Componentes (a7)

60 En los poliuretanos de acuerdo con la invención pueden emplearse como componentes opcionales (a7) por lo menos un di- o poliisocianato diferente de los compuestos incorporados de los componentes (a1). Preferiblemente como componentes (a7) no se emplean poliisocianatos, en los cuales los grupos isocianato hayan reaccionado con un agente de bloqueo.

65 Son compuestos preferidos (a7) di- o poliisocianatos con un número de grupos funcionales NCO de 2 a 4,5, de modo particular preferiblemente 2 a 3,5. Preferiblemente como componente (a7) se emplean diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos. Estos pueden ser por ejemplo los diisocianatos mencionados arriba bajo (a1), sin embargo son diferentes del compuesto (a1) empleado realmente en el poliuretano. Se prefieren compuestos (a7),

que exhiben aparte de 2 o varios grupos isocianato aún un grupo elegido de entre el grupo de los grupos uretano, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, uretonimina, uretdiona e isocianurato.

5 Estos son por ejemplo los poliisocianatos descritos arriba bajo (a1) denominados con los números 1) a 10), o sus mezclas.

Preferiblemente se emplean como componentes (a7) 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, sus isocianuratos, biurets y mezclas de ellos.

10 Si los poliuretanaacrilatos de acuerdo con la invención contienen aparte de los componentes (a1) aún un componente (a7), entonces la proporción de los compuestos de los componentes (a7) es preferiblemente de 0,1 a 90 % en peso, de modo particular preferiblemente 1 a 50 % en peso, en particular 5 a 30 % en peso, referida a la cantidad total de los compuestos de los componentes (a1) y (a7).

15 En una forma preferida de operar, aparte de los componentes (a1) no se incorpora otro componente (a7) en el poliuretano(met)acrilato (A).

Componente (C)

20 La mezcla de acuerdo con la invención de los poliuretanos (A) puede contener opcionalmente por lo menos otro compuesto (C), como se emplea comúnmente como diluyente de reactivos. Entre ellos se cuentan por ejemplo los diluyentes de reactivos, como se describen en P.K.T. Oldring (editor), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, Vol. II, capítulo III: Reactive Diluents for UV & EB Curable Formulations, Wiley and SITA Technology, Londres 1997.

25 Son diluyentes de reactivos preferidos los compuestos diferentes de los componentes (a2), que exhiben por lo menos un doble enlace C=C que puede polimerizar por radicales libres.

30 Son por ejemplo diluyentes de reactivos los ésteres del ácido (met)acrílico con alcoholes, que exhiben 1 a 20 átomos de C, por ejemplo metiléster de ácido (met)acrílico, etiléster de ácido (met)acrílico, n-butiléster de ácido (met)acrílico, tertbutiléster de ácido (met)acrílico, 2-etilhexiléster de ácido (met)acrílico, dihidrodiciclopentadienilacrilato, compuestos vinilaromáticos, por ejemplo estireno, divinilbenceno, nitrilos  $\alpha,\beta$  insaturados, por ejemplo acrilonitrilo, metacrilonitrilo, aldehídos  $\alpha,\beta$  insaturados, por ejemplo acroleína, metacroleína, vinilésteres, por ejemplo vinilacetato, vinilpropionato, compuestos halogenados etilénicamente insaturados, por ejemplo cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, compuestos insaturados conjugados, por ejemplo butadieno, isopreno, cloropreno, compuestos con insaturación sencilla, por ejemplo etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, iso-buteno, compuestos cíclicos con insaturación sencilla, por ejemplo ciclopenteno, ciclohexeno, ciclododeceno, N-vinilformamida, ácido alilacético, ácido vinilacético, ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos de C así como sus sales solubles en agua de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o de amonio como por ejemplo: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetilacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido mesacónico y ácido itacónico, ácido maleico, N-vinilpirrolidona, N-vinilactamas, como por ejemplo N-vinilcaprolactama, N-vinil-N-alquilamidas o N-vinilamidas, como por ejemplo N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilformamida y N-vinil-N-metilacetamida o viniléteres, por ejemplo metilviniléter, etilviniléter, n-propilviniléter, iso-propilviniléter, n-butilviniléter, sec-butilviniléter, iso-butilviniléter, tert-butilviniléter, 4-hidroxibutilviniléter, así como sus mezclas.

Otros diluyentes adecuados de reactivos son trimetilolpropanomono-formalacrilato, glicerinformalacrilato, 4-tetrahidropiranilacrilato, 2-tetrahidropiranil-metacrilato y tetrahidrofurfurilacrilato.

50 Compuestos con por lo menos dos dobles enlaces C=C que pueden polimerizar por radicales libres: entre ellos se cuentan en particular los diésteres y poliésteres de los ácidos mono- y/o dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con dioles o polioles. De modo particular se prefieren hexanodioldiacrilato, hexanodioldimetacrilato, octanodioldiacrilato, octanodioldimetacrilato, nonanodioldiacrilato, nonanodioldimetacrilato, decanodioldiacrilato, decanodioldimetacrilato, pentaeritritoldiacrilato, dipentaeritritoltetraacrilato, dipentaeritritoltriacrilato, pentaeritritoltetraacrilato, etc. Se prefieren también los ésteres de polioles alcoxilados, con ácidos mono- y/o dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados como por ejemplo los poliacrilatos o -metacrilatos de trimetilolpropano, de glicerina o pentaeritritol alcoxilados, por ejemplo etoxilados y/o propoxilados, preferiblemente etoxilados o propoxilados y de modo particular preferiblemente exclusivamente etoxilados en cada grupo OH en promedio estadístico una a diez veces, preferiblemente una a cinco veces, de modo particular preferiblemente una a tres veces y de modo muy particular preferiblemente una a dos veces,. Además, son adecuados los ésteres de dioles alicíclicos, como ciclohexanodioldi(met)acrilato y bis(hidroximetil-etil)ciclohexano-di(met)acrilato.

Otros diluyentes adecuados de reactivos son por ejemplo uretan(met)acrilato, epoxi(met)-acrilato, polieter(met)acrilato, poliester(met)acrilato o policarbonato(met)acrilato.

## Uretano(met)acrilato

Los uretano(met)acrilatos son obtenibles por ejemplo por reacción de poliisocianatos con hidroxialquil(met)acrilatos o -viniléteres y dado el caso agentes de alargamiento de cadena como dioles, polioles, diaminas, poliaminas o ditioles o politioles.

Tales uretano(met)acrilatos contienen esencialmente como componentes constitutivos:

(1) por lo menos un di- o poliisocianato orgánico, alifático, aromático o cicloalifático como por ejemplo los citados arriba bajo (a1)

(2) por lo menos un compuesto con por lo menos un grupo reactivo hacia isocianato y por lo menos un grupo insaturado que puede polimerizar por radicales libres, como por ejemplo los citados bajo (a2) y

(3) dado el caso por lo menos un compuesto con por lo menos dos grupos reactivos hacia isocianato como por ejemplo los citados bajo (a3).

Los componentes (1), (2) y (3) pueden ser iguales, como se describió arriba para los poliuretanos (A) de acuerdo con la invención.

Los uretano(met)acrilatos tienen preferiblemente un peso molar promedio aritmético  $M_n$  de 500 a 20 000, en particular de 500 a 10 000, de modo particular preferiblemente 600 a 3000 g/mol (determinado por cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano y poliestireno como estándar).

Los uretano(met)acrilatos tienen preferiblemente un contenido de 1 a 5, de modo particular preferiblemente de 2 a 4 mol de grupos (met)acrilato por 1000 g de uretano(met)acrilato.

De modo particular preferiblemente los uretano(met)acrilatos exhiben un número promedio de grupos funcionales OH de 1,5 a 4,5.

## (Met)acrilatos de epóxido

Los (met)acrilatos de epóxido son obtenibles preferiblemente por reacción de epóxidos con ácido (met)acrílico. Como epóxidos entran en consideración por ejemplo olefinas que tienen grupos epóxido, glicidiléteres aromáticos o glicidiléteres alifáticos, preferiblemente aquellos de glicidiléteres aromáticos o alifáticos.

Las olefinas que tienen grupo epóxido pueden ser por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de isobutileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2-buteno, viniloxirano, estireno o epiclorhidrina, se prefieren etileno, propileno, óxido de isobutileno, viniloxirano, estireno o epiclorhidrina, de modo particular preferiblemente óxido de etileno, óxido de propileno o epiclorhidrina y de modo muy particular preferiblemente óxido de etileno y epiclorhidrina.

Son por ejemplo glicidiléteres aromáticos bisfenol-A-diglicidiléter, bisfenol-F-diglicidiléter, bisfenol-B-diglicidiléter, bisfenol-S-diglicidiléter, hidroquinondiglicidiléter, productos de adición del grupo alquilo a fenol/diclopentadieno, por ejemplo 2,5-bis[(2,3-epoxipropoxi)fenil]octahidro-4,7-metano-5H-indeno (CAS-Nr. [13446-85-0]), isómeros de tris[4-(2,3-epoxipropoxi)fenil]metano (CAS-Nr. [66072-39-7]), epoxi Novolake a base de fenol (CAS-Nr. [9003-35-4]) y epoxi Novolake a base de cresol (CAS-Nr. [37382-79-9]).

Se prefieren bisfenol-A-diglicidiléter, bisfenol-F-diglicidiléter, bisfenol-B-diglicidiléter, bisfenol-S-diglicidiléter, de modo particular se prefiere bisfenol-A-diglicidiléteres.

Son por ejemplo glicidiléteres alifáticos 1,4-butanodioldiglicidiléter, 1,6-hexanodioldiglicidiléter, trimetilolpropanotriglicidiléter, pentaeritritoltetraglicidiléter, 1,1,2,2-tetrakis[4-(2,3-epoxipropoxi)fenil]etano (CAS Nr. [27043-37-4]), diglicidil-eter de polipropilenglicol ( $\alpha,\omega$ -bis(2,3-epoxipropoxi)poli(oxipropileno) (CAS-Nr. [16096-30-3]) y de bisfenol A hidrogenado (2,2-bis[4-(2,3-epoxipro-poxi)ciclohexil]propano, CAS-Nr. [13410-58-7]).

Se prefieren 1,4-butanodioldiglicidiléter, 1,6-hexanodioldiglicidiléter, trimetilolpropanotriglicidiléter, pentaeritritoltetraglicidiléteres y (2,2-bis[4-(2,3-epoxi-propoxi)ciclohexil]propano.

De modo particular se prefieren los glicidiléteres aromáticos arriba mencionados.

Los (met)acrilatos y -viniléteres de epóxido tienen preferiblemente un peso molar promedio aritmético  $M_n$  de 200 a 20000, de modo particular preferiblemente de 200 a 10000 g/mol y de modo muy particular preferiblemente de 250 a 3000 g/mol; el contenido de grupos (met)acrilato o viniléter es preferiblemente de 1 a 5, de modo particular preferiblemente 2 a 4 por 1000 g de (met)acrilato de epóxido o viniléterepóxido (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como estándar y tetrahidrofurano como agente de elución).

Preferiblemente los (met)acrilatos de epóxido exhiben un número OH de 40 a 400 mg de KOH/g.

Preferiblemente los (met)acrilatos de epóxido exhiben un número promedio de grupos funcionales OH de 1,5 a 4,5.

De modo particular se prefieren (met)acrilatos de epóxido tales, como se obtienen a partir del método según EPA-54 105, DE-A 33 16 593, EP-A 680 985 y

EP-A-279 303, en los cuales en una primera etapa se produce un éster de ácido (met)acrílico a partir de ácido (met)acrílico y compuestos hidroxilados y en una segunda etapa reacciona el exceso de ácido (met)acrílico con epóxidos.

(Met)acrilatos de poliéster

Como (met)acrilatos de poliéster entran en consideración productos de reacción de tales poliesteroles que han reaccionado por lo menos parcialmente o preferiblemente completamente con ácido (met)acrílico, como se enumeran arriba bajo los compuestos (a4).

Carbonato(met)acrilatos

Los carbonato(met)acrilatos contienen en promedio preferiblemente 1 a 5, en particular 2 a 4, de modo particular preferiblemente 2 a 3 grupos (met)acrilo y de modo muy particular preferiblemente 2 grupos (met)acrilo.

El peso molecular promedio aritmético  $M_n$  de los carbonato(met)acrilatos es preferiblemente inferior a 3000 g/mol, de modo particular preferiblemente inferior a 1500 g/mol, de modo particular preferiblemente inferior a 800 g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como estándar, solvente tetrahidrofurano).

Los carbonato(met)acrilatos son obtenibles de manera sencilla mediante transesterificación de ésteres de ácido carbónico con alcoholes polivalentes, preferiblemente divalentes (dioles, por ejemplo hexanodiol) y subsiguiente esterificación de grupos OH libres con ácido (met)acrílico o también transesterificación con ésteres de ácido (met)acrílico, como se describe por ejemplo en EP-A 92 269. Son obtenibles también por reacción de fosgeno, derivados de urea con alcoholes polivalentes, por ejemplo divalentes.

De manera análoga son obtenibles también carbonatos de viniléter, en lo cual reacciona un hidroxialquilviniléter con ésteres del ácido carbónico así como dado el caso alcoholes divalentes.

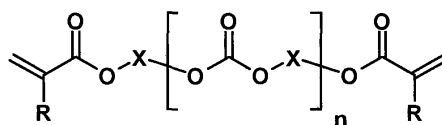
Son imaginables también (met)acrilatos o viniléteres de policarbonatopolioles, como el producto de reacción de uno de los di- o polioles mencionados y un éster de ácido carbónico así como un (met)acrilato o viniléter que contiene grupos hidroxilo.

Son por ejemplo ésteres de ácido carbónico adecuados etilén-, 1,2- o 1,3-propilencarbonato, dimetil-, -diethyl- o -dibutiléster de ácido carbónico.

Son (met)acrilatos adecuados que contienen grupos hidroxilo por ejemplo 2-hidroxiethyl(met)acrilato, 2- o 3-hidroxi-propil(met)acrilato, 1,4-butanodiolmono(met)acrilato, neopentilglicolmono(met)acrilato, glicerínmono- y di(met)acrilato, trimetilolpropano mono- y di(met)acrilato así como pentaeritrolmono-, -di- y -tri(met)acrilato.

Son viniléteres adecuados que contienen grupos hidroxilo por ejemplo 2-hidroxiethylviniléter y 4-hidroxi-butylviniléter.

De modo particular son carbonato(met)acrilatos preferidos los de la fórmula:



donde R representa H o  $\text{CH}_3$ , X representa un grupo alquileo  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$  y n representa un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1 a 3.

R representa preferiblemente H y X representa preferiblemente alquileo  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{10}$ , a modo de ejemplo 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno o 1,6-hexileno, de modo particular preferiblemente alquileo  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_8$ . De modo muy particular preferiblemente X representa alquileo  $\text{C}_6$ .

Preferiblemente los carbonato(met)acrilatos son carbonato(met)acrilatos alifáticos.

Entre ellos se cuentan además también policarbonatos comunes conocidos por los expertos con grupos hidroxilo terminales, los cuales son obtenibles por ejemplo por reacción de los dioles antes mencionados con fosgeno o diésteres de ácido carbónico.

#### 5 Poliéter(met)acrilatos

Preferiblemente los poliéter(met)acrilatos son (met)acrilatos de neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano o pentaeritritol etoxilados, propoxilados o etoxilados y propoxilado mixtos y en particular exclusivamente etoxilados, una a veinte veces y de modo particular preferiblemente tres a diez veces.

10 Además puede emplearse glicerina una a veinte veces y de modo particular preferiblemente tres a diez veces, etoxilada, propoxilada o etoxilada y propoxilada mixta y en particular exclusivamente etoxilada.

15 Son compuestos multifuncionales preferidos capaces de formar polímeros, etilenglicoldiacrilato, 1,2-propanodioldiacrilato, 1,3-propanodioldiacrilato, 1,4-butanodioldiacrilato, 1,6-hexanodioldiacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, pentaeritritoltetraacrilato, poliésterpoliacrilatos, poliéterolacrilatos y triacrilato con uno a veinte grupos alcoxi, de modo particular preferiblemente trimetilolpropano etoxilado.

20 Los poliéter(met)acrilatos pueden ser además (met)acrilatos de poli-THF con un peso molar entre 162 y 2000, poli-1,3-propanodiol con un peso molar entre 134 y 2000 o polietilenglicol con un peso molar entre 238 y 2000.

25 En tanto el curado de los poliuretanaacrilatos o bien masas de recubrimiento de acuerdo con la invención no ocurra con radiación de electrones sino por medio de radiación UV, las preparaciones de acuerdo con la invención contienen preferiblemente por lo menos un fotoiniciador (B), el cual puede iniciar la polimerización de dobles enlaces etilénicamente insaturados.

30 Los fotoiniciadores pueden ser por ejemplo fotoiniciadores conocidos por los expertos, 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, volumen 3; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, London.

35 Entran en consideración aquellos fotoiniciadores (B), como se describen en WO 2006/005491 A1, página 21, fila 18 a página 22, fila 2 (corresponde a US 2006/0009589 A1, párrafo [0150]), que es componente de referencia de la presente divulgación.

Son adecuados también fotoiniciadores que se tornan poco amarillos o no lo hacen, del tipo de ésteres de ácido fenilgloxálico, como se describen en DEA 198 26 712, DE-A 199 13 353 o WO 98/33761.

40 Las mezclas típicas incluyen por ejemplo 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propano-2-ona y 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil propano-1-ona, benzofenona y 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y 1-hidroxiciclohexil-fenilcetona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propano-1-ona, 2,4,6-trimetilbenzofenona y 4-metilbenzofenona o 2,4,6-trimetilbenzofenona y 4-metilbenzofenona y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina.

45 Preferiblemente bajo estos fotoiniciadores están óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato, óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, benzofenona, 1-hidroxi-ciclohexilfenilcetona, 1-benzoilciclohexano-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y sus mezclas.

50 Las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención contienen los fotoiniciadores preferiblemente en una cantidad de 0,05 a 10 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,1 a 8 % en peso, en particular 0,2 a 5 % en peso, referida a la cantidad total de los poliuretanos (A).

55 Es posible el ajuste de la reología de una masa de recubrimiento, mediante la producción en un solvente de un agente para mejorar la reología (A) de acuerdo con la invención como se describió arriba, y mezcla con la masa de recubrimiento de ésta solución del agente para mejorar la reología (A) entonces antes de la aplicación con el componente (C) así como opcionalmente otros aditivos comunes en lacas.

60 Sin embargo, se prefiere la forma de operar de producir el agente para mejorar la reología (A) en un diluyente de reactivos, preferiblemente en por lo menos una parte, de modo particular preferiblemente en la cantidad total del componente (C) y de este modo obtener la masa de recubrimiento lista para aplicación, sin necesidad de un solvente opcional o en mezcla adicional de aditivos comunes en las lacas.

En una forma preferida de operar de la presente invención, el contenido de grupos urea de la fórmula (I) en las masas de recubrimiento, referido a la suma de los componentes (A) y (C) es de por lo menos 0,03 mol de grupos urea de la fórmula (I) por kg de la suma de los componentes (A) y (C), de modo particular preferiblemente por lo menos 0,05 mol/kg, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 0,07 mol/kg.

5 Por regla general, el contenido de grupos urea de la fórmula (I) no debería superar 0,5 mol/kg, preferiblemente no ser mayor a 0,3 mol/kg, de modo particular preferiblemente no ser mayor a 0,2 mol/kg y de modo muy particular preferiblemente no ser mayor a 0,1 mol/kg.

10 Las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden contener opcionalmente otros aditivos comunes en lacas, como agentes de fluidez, antiespumantes, sustancias que absorben UV, aminas con impedimento estérico (HALS), suavizantes, agentes antideposición, colorantes, pigmentos, antioxidantes, activadores (aceleradores), agentes antiestáticos, retardantes de llama, agentes superficialmente activos, otros modificadores de viscosidad a los descritos en este escrito, plastificantes o formadores de quelatos y/o agentes de relleno.

15 Los poliuretanos (A) de acuerdo con la invención pueden contener, referido a la suma de los compuestos (A), 0 a 10 % en peso de por lo menos un agente estabilizante contra UV.

20 Los agentes estabilizantes adecuados incluyen sustancias típicas que absorben UV como oxanilidas, triazinas, preferiblemente hidroxifeniltriazina, y benzotriazol (este último obtenible como las marcas Tinuvin® las compañías Ciba Spezialitätenchemie o bien BASF) y benzofenona.

25 Estos pueden ser empleados solos o junto con un captor adecuado de radicales, adicionalmente 0 a 5 % en peso referido a la suma de los compuestos (A), como por ejemplo aminas con impedimento estérico como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-tert.-butilpiperidina o sus derivados, por ejemplo bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)sebacinato o preferiblemente bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato.

30 Además pueden añadirse uno o varios iniciadores que pueden ser activados térmicamente, por ejemplo peroxodisulfato de potasio, dibenzoilperóxido, ciclohexanonaperóxido, di-tert.-butilperóxido, azobisisobutironitrilo, ciclohexilsulfonilacetilperóxido, di-iso-propilpercarbonato, tert-butilperoxoato o benzopinacol, así como por ejemplo aquellos iniciadores que pueden ser activados térmicamente, que a 80 °C exhiben un tiempo de vida media superior a 100 horas, como di-t-butilperóxido, cumolhidroperóxido, dicumilperóxido, t-butilperbenzoato, pinacoles con grupos sililo, que son obtenibles comercialmente por ejemplo bajo los nombres comerciales ADDID 600 de la compañía Wacker o N-óxidos de amina que tienen grupos hidroxilo, como 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxil etc.

35 Además, en "Polymer Handbook", 2ª edición, Wiley & Sons, Nueva York se describen ejemplos de iniciadores adecuados.

40 Como formadores de quelatos pueden emplearse por ejemplo ácido etilendiaminoacético y sus sales así como β-dicetonas.

45 Los agentes de relleno adecuados incluyen silicatos, por ejemplo silicatos obtenibles por hidrólisis de tetracloruro de silicio como Aerosil R de la compañía Degussa, tierra de sílice, talco, silicato de aluminio, silicato de magnesio, carbonato de calcio etc. Los estabilizantes adecuados incluyen sustancias que típicamente absorben UV como oxanilidas, triazinas y benzotriazol (este último obtenible como marcas Tinuvin R de las compañías Ciba Spezialitätenchemie o bien BASF) y benzofenona. Estos pueden ser empleados solos o junto con captos adecuados de radicales, a modo de ejemplo aminas con impedimento estérico como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-ditert.-butilpiperidina o sus derivados, por ejemplo bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)sebacinato. Los estabilizantes son empleados comúnmente en cantidades de 0,1 a 5,0 % en peso, referidas a los componentes "sólidos" presentes en la preparación.

50 Los poliuretanos (A) de acuerdo con la invención son empleados preferiblemente como mezclas con los diluyentes de reactivos (C).

55 Al respecto, la proporción de poliuretanos (A) en la cantidad total de (A) y (C) está por regla general de 1 % en peso a 30 % en peso, preferiblemente de 2 a 25 % en peso, de modo particular preferiblemente de 5 a 20 % en peso, de modo muy particular preferiblemente de 7 a 15 % en peso y en particular de 10 a 15 % en peso.

60 Los poliuretanos (A) de acuerdo con la invención son combinados por regla general, por 100 % molar de grupos isocianato reactivos, en (a1) y (a7) (en suma) como sigue:

(a2) 30 a 95 % molar, preferiblemente 40 a 92 % molar, de modo particular preferiblemente 50 a 90 % molar, de modo muy particular preferiblemente 60 a 80 % molar y en particular 70 a 80 % molar,

- (a3) 0 a 30 % molar, preferiblemente 0 a 25 % molar, de modo particular preferiblemente 0 a 20 % molar, de modo muy particular preferiblemente 0 a 15 % molar, en particular 0 a 10 % molar y especialmente 0%,
- 5 (a4) 0 a 10 % molar, preferiblemente 0 a 8 % molar, de modo particular preferiblemente 0 a 5 % molar, de modo muy particular preferiblemente 0 a 3 % molar y en particular 0 % molar,
- (a5) 5 hasta 30 % molar, preferiblemente 8 a 25 % molar, de modo particular preferiblemente 10 a 20 % molar, de modo muy particular preferiblemente 15 a 20 % molar y en particular 18 a 20 % molar,
- 10 (a6) hasta 10 % molar, preferiblemente hasta 8 % molar, de modo particular preferiblemente hasta 5 % molar, de modo muy particular preferiblemente hasta 2 % molar y en particular 0 % molar, referido en cada caso a los grupos reactivos hacia el isocianato, con la condición de que la suma de todos los grupos reactivos frente a isocianato sea de 80 a 125 % molar de los grupos reactivos hacia isocianato en (a1) y (a7) (en suma), preferiblemente 85 a 115 % molar, de modo particular preferiblemente 90 a 110 % molar, de modo muy particular preferiblemente 95 a 105 % molar y en particular 100 % molar.
- 15 La relación de (a1) a (a7), referida a los grupos reactivos hacia isocianato es por regla general de 1 : 0 a 1 : 2, preferiblemente 1 : 0 a 1 : 1,5, de modo particular preferiblemente 1 : 0 a 1 : 1,2, de modo muy particular preferiblemente 1 : 0 a 1 : 1, en particular 1 : 0 a 1 : 0,5 y especialmente 1 : 0.
- 20 El peso molecular promedio aritmético  $M_n$  de los poliuretanos de acuerdo con la invención (A), determinado mediante cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano como agente de elución y poliestireno como estándar, pueden ser por ejemplo de hasta 50000, preferiblemente hasta 30000, de modo particular preferiblemente hasta 10000 y en particular hasta 5000.
- 25 El contenido de grupos isocianato en los poliuretanos de acuerdo con la invención, calculado como NCO con el peso molecular de 42 g/mol, es de hasta 5 % en peso, preferiblemente hasta 3 % en peso, de modo particular preferiblemente hasta 2 % en peso, de modo muy particular preferiblemente hasta 1 % en peso y en particular hasta 0,5 % en peso. En una forma especial de operar, el contenido de grupos isocianato libres en (A) es de 0 % en peso.
- 30 En caso de que estén presentes grupos isocianato bloqueados, entonces estos están incluidos en el contenido de grupos isocianato.
- Preferiblemente el poliuretano (A) exhibe una temperatura de transición al vidrio superior a 20 °C, preferiblemente superior a 25 °C.
- 35 La temperatura de transición al vidrio  $T_g$  es determinada con el método DSC (calorimetría de barrido diferencial) según ASTM 3418/82 con una rata de calentamiento de 10 °C/min.
- 40 Para la producción de los poliuretanos de acuerdo con la invención reaccionan mutuamente los componentes de partida (a1) a (a7), en tanto sean empleados, a temperaturas de 40 a 180°C, preferiblemente 50 a 150°C, cumpliendo la relación arriba indicada de equivalente de NCO-/OH.
- Por regla general la reacción ocurre por el tiempo necesario para alcanzar el número deseado de NCO según DIN 53185.
- 45 Por regla general la duración de reacción es de 10 min a 12 horas, preferiblemente 15 min a 10 horas, de modo particular preferiblemente 20 min a 8 horas y de modo muy particular preferiblemente 1 a 8 horas.
- 50 Para acelerar la reacción, pueden emplearse dado el caso catalizadores adecuados.
- La formación del producto de adición a partir del compuesto que contiene grupos isocianato y el compuesto que contiene grupos reactivos hacia los grupos isocianato ocurre por regla general por mezcla de los componentes en cualquier orden, dado el caso a temperatura elevada.
- 55 Al respecto, preferiblemente el compuesto que contiene los grupos reactivos hacia grupos isocianato, es añadido al compuesto que tiene grupos isocianato, de modo particular preferiblemente en varias etapas.
- 60 De modo particular preferiblemente se coloca previamente el compuesto que tiene grupos isocianato y se añaden los compuestos que contienen grupos reactivos hacia el isocianato. En particular se coloca primero el compuesto que contiene grupos isocianato (a1), a continuación se añade (a2) y luego se añade (a5) o preferiblemente se coloca previamente primero el compuesto que tiene grupos isocianato (a1), luego se añade (a5) y a continuación se añade (a2). A continuación pueden añadirse dado el caso otros componentes deseados.
- Evidentemente pueden añadirse (a2) y (a5) también en la mezcla.

Para la producción de las masas de recubrimiento pueden mezclarse los poliuretanos producidos con el diluyente de reactivos (C), en una forma preferida de operar se produce el acrilato de poliuretano (A) en por lo menos una parte del diluyente de reactivos (C).

5 Las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención son adecuadas de modo particular para el recubrimiento de sustratos como madera, papel, textiles, cuero, fieltro, superficies plásticas, vidrio, cerámica, materiales minerales de construcción, como ladrillo moldeado de cemento y placas de cemento de fibras, y en particular de metales o metales recubiertos.

10 De modo ventajoso, las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención, después del curado por radiación rica energía, forman películas con buenas propiedades industriales de aplicación, como una buena estabilidad al rayado, buena estabilidad a las sustancias químicas, buena estabilidad al clima y/o buenas propiedades mecánicas.

15 El recubrimiento de los sustratos ocurre según métodos comunes conocidos por los expertos, donde se aplica por lo menos una masa de recubrimiento de acuerdo con la invención sobre el sustrato que va a ser recubierto, con el espesor deseado. Este procedimiento puede ser repetido, en caso de desearse, una o varias veces. La aplicación sobre el sustrato puede ocurrir de manera conocida, por ejemplo mediante inyección, relleno, racleado, cepillado, enrollamiento, calandrado o riego. Por regla general, el espesor del recubrimiento está en un rango de aproximadamente 3 a 1000 g/m<sup>2</sup> y preferiblemente 10 a 200 g/m<sup>2</sup>.

20 Para la eliminación de los componentes volátiles, como por ejemplo solventes, después de la aplicación sobre el sustrato puede secarse, por ejemplo en un horno de túnel o insuflando aire. El secado puede ocurrir también mediante radiación NIR, donde como radiación NIR se denomina aquí la radiación electromagnética en el rango de longitud de onda de 760 nm a 2,5 µm, preferiblemente de 900 a 1500 nm.

25 Cuando se apliquen una sobre otra varias capas de agentes de recubrimiento puede, dado el caso, ocurrir un curado por radiación después de cada procedimiento de recubrimiento.

30 El curado por radiación ocurre por acción de radiación rica energía, por consiguiente radiación UV o luz de día, preferiblemente luz de longitud de onda de 250 a 600 nm o por irradiación 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 alta presión, láser, lámparas de pulsos (flash), lámparas de halógeno o irradiadores excimeros. La dosificación de radiación comúnmente suficiente para el entrelazamiento para curado por UV está en el rango de 80 a 3000 mJ/cm<sup>2</sup>.

35 La irradiación puede ser ejecutada dado el caso también bajo exclusión de oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte. Como gases inertes son adecuados preferiblemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o gases de combustión. Además, la irradiación puede ocurrir tapando la masa de recubrimiento con medios transparentes. Son por ejemplo medios transparentes las láminas plásticas, vidrio o líquidos, por ejemplo agua. De modo particular se prefiere una irradiación de la manera descrita en la DE-A1 199 57 900.

40 En un método preferido, el curado ocurre de manera continua, pasando con velocidad constante sobre una fuente de radiación, el sustrato tratado con la preparación de acuerdo con la invención. Para esto, es necesario que la velocidad de curado de la preparación de acuerdo con la invención sea suficientemente alta.

45 Este proceso cronológico diferencial de curado puede ser beneficioso en particular, cuando al recubrimiento del objeto sigue aún una etapa de procesamiento, en la cual la superficie de la película entra en contacto directo con otro objeto o es procesada mecánicamente.

50 Otro objetivo de la invención es el empleo de una masa de recubrimiento, como se describió previamente, para el recubrimiento de sustratos de metal, madera, papel, cerámica, vidrio, plástico, textil, cuero, fieltro o materiales minerales de construcción.

55 Las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden ser empleadas en particular como capas base, relleno, lacas pigmentadas de cobertura y lacas claras en el campo del lacado industrial, en particular de aviones o vehículos pesados, lacado de madera, autos, en particular del fabricante original de equipos o refacción de autos, o lacado decorativo. De modo particular son adecuados los agentes de recubrimiento para aplicaciones en las cuales se demande una seguridad de aplicación particularmente alta, estabilidad al clima exterior, óptica, estabilidad a los solventes y/o sustancias químicas así como estabilidad al rayado.

60 Otro objetivo de la invención es el empleo de los poliuretanos (A) como agentes reguladores de viscosidad, preferiblemente como agentes reguladores de viscosidad para masas de recubrimiento que pueden curar por radiación.

La invención es ilustrada en mayor detalle mediante los siguientes ejemplos que no son limitantes.



## Ejemplos

En tanto no se indique de otro modo, las partes y porcentajes indicados se refieren a peso.

5 En los ejemplos se emplearon los siguientes compuestos:

Laromer® de la compañía BASF, Ludwigshafen: triacrilato de trimetilolpropano LR 8863 al que se le han añadido en promedio estadístico aproximadamente 3,5 grupos etoxilo

10 Laromer® de la compañía BASF, Ludwigshafen: Isocianatoacrilato, que tiene grupos alofanato, a base de 1,6-hexametilendiisocianato LR9000 con un valor de NCO de 14.5 - 15.5 %, una viscosidad según DIN EN ISO 3219 (rata de corte D) a 23°C de 1000 a 1400 mPas y una densidad de dobles enlaces de aproximadamente 3,5 mol/kg.

15 Laromer® de la compañía BASF, Ludwigshafen: Poliuretanoacrilato, que tiene grupos isocianurato y biuret, a base de 1,6-hexametilendiisocianato LR 8987, disuelto al 70% en 1,6-hexandioldiacrilato, densidad de dobles enlaces de aproximadamente 5 mol/kg, viscosidad según DIN EN ISO 3219 (rata de corte D, 100 s<sup>-1</sup>) a 23°C de 4 a 6 Pas

20 Laromer® de la compañía BASF, Ludwigshafen: Poliuretanoacrilato (isocianatoacrilato que tiene grupos alofanato a base de 1,6-hexametilendiisocianato UA 9050) con una densidad de dobles enlaces de aproximadamente 7 mol/kg.

25 Basonat® de la compañía BASF, Ludwigshafen: Poliisocianurato a base de 1,6-hexametilendiisocianato, valor de NCO 21,5 - HI100 22,5%, viscosidad según DIN EN ISO 3219 (rata de corte D) a 23°C 2500 - 4000 mPas

Irgacure® 184 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona

30 Lucirin® óxido de 2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfina TPO

Irgacure® mezcla de 50 % en peso 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona y 50 % en peso de benzofenona 500 :1:1

### Ejemplo 1:

35 Se colocaron previamente en un matraz de reacción 900 partes de un polieteracrilato (Laromer® LR 8863) y 34,5 partes de un isocianatoacrilato (Laromer® LR9000) y se añadieron gota a gota a temperatura ambiente bajo fuerte agitación (3000 rpm) dentro de un lapso de 5 minutos, 13,2 partes de bencilamina, donde la temperatura subió ligeramente. Se agitó entonces por otros 30 minutos a 2500 rpm. La carga de reacción era turbia y después de 40 aproximadamente 15 minutos era tipo gel. Después del enfriamiento ya la carga de reacción no fluía, sin embargo por cizallamiento o sacudimiento se convertía nuevamente al estado líquido.

### Ejemplo 2:

45 Se colocaron previamente en un matraz de reacción 300 partes de un poliuretanoacrilato (Laromer® LR 8987) y 2,87 partes de un isocianatoacrilato (Laromer® LR9000) y se añadió gota a gota a temperatura ambiente bajo fuerte agitación (3000 rpm) dentro de un lapso de 5 minutos 1,1 parte de bencilamina, donde la temperatura subió ligeramente. Después se agitó nuevamente por otros 30 minutos a 4000 rpm. La carga de reacción era altamente viscosa. Por cizallamiento o agitación la carga de reacción era menos viscosa.

50

### Ejemplo 3:

55 Se colocaron previamente en un matraz de reacción 300 partes de un poliuretanoacrilato (Laromer® LR 8987) y 11,5 partes de un isocianatoacrilato (Laromer® LR9000) y se añadieron gota a gota a temperatura ambiente bajo fuerte agitación (3000 rpm) dentro de un lapso de 5 minutos 4,4 partes de bencilamina, donde la temperatura subió levemente. Entonces se agitó por otros 30 minutos a 4000 rpm. La carga de reacción era muy altamente viscosa. Después del enfriamiento la carga de reacción ya no fluía, aunque por cizallamiento o sacudimiento se transformó nuevamente al estado líquido.

### Ejemplo 4:

60 Se añadieron 25 partes del Ejemplo 3 a 175 partes de un poliuretanoacrilato (Laromer® LR 8987), se homogeneizó a 80°C con un equipo de disolución a 4000 rpm (disco de dispersión de 3 cm) por 2 horas. La mezcla era homogénea y exhibía una viscosidad más elevada que el poliuretanoacrilato (Laromer® LR 8987) puro.

**Ejemplo 5:**

Se mezclaron 100 partes de un poliisocianurato (Basonat® HI100) y 20,25 partes de hidroxietilacrilato a temperatura ambiente, se les añadió 0,03 partes de dilaurato de dibutilestano y se agitó por 3 horas a 60°C. El valor de NCO cayó de 22 % a 12,2 %. Se añadieron 3,6 partes de isocianatoacrilato así producido a un matraz de alimentación. Se añadieron al matraz receptor 90 partes de un polieteracrilato (Laromer® LR 8863) y se añadió gota a gota lentamente la alimentación bajo fuerte agitación. A ello se añadieron entonces bajo fuerte agitación (2500 rpm) 1,1 partes de bencilamina. Después de que se suspendió la reacción ligeramente exotérmica, se agitó entonces por otros 30 minutos. La carga de reacción era turbia y se transformó en gel después de aproximadamente 15 minutos. Sin embargo por cizallamiento o sacudimiento se transformó nuevamente al estado líquido.

**Ejemplo 6:**

En un matraz de reacción se colocaron previamente 64 partes de un poliuretanacrilato (Laromer® UA 9050), 50 partes de un isocianatoacrilato (Laromer® LR9000), 75 partes de un monoacrilato (t-butilciclohexilacrilato), 2,4 partes de Tinuvin® 400 (2-[4-[2-hidroxi-3-trideciloxypropil]oxi]-2-hidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina y 2-[4-[2-hidroxi-3-dideciloxypropil]oxi]-2-hidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 1,2 partes de Tinuvin® 292 (bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato) y 5 partes de una mezcla fotoiniciadora (Irgacure® 184 y Lucirin® TPO 8:2) y se añadieron gota a gota a temperatura ambiente bajo fuerte agitación (3000 rpm) dentro de un lapso de 5 minutos 3,4 partes de bencilamina, donde la temperatura subió levemente. Entonces se agitó por otros 30 minutos a 4000 rpm. La carga de reacción era muy altamente viscosa.

**Ejemplo 7:**

Se colocaron previamente en un matraz de reacción 900 partes de un polieteracrilato (Laromer® LR 8863) y 34,5 partes de un isocianatoacrilato (Laromer® LR9000) y se añadieron gota a gota a temperatura ambiente bajo fuerte agitación (3000 rpm) dentro de un lapso de 5 minutos 13,2 partes de bencilamina, donde la temperatura subió levemente. Entonces se agitó por otros 30 minutos a 2500 rpm. La carga de reacción era turbia y después de aproximadamente 15 minutos era tipo gel. Después del enfriamiento, la carga de reacción ya no fluía, aunque por cizallamiento o sacudimiento se transformaba nuevamente al estado líquido.

**Ejemplo 8: Comparación de las propiedades de la película**

A en cada caso 10 partes de Laromer® 8863 sin adición de aditivos y de los productos de reacción de los Ejemplo 1 y Ejemplo 7 se añadieron en cada caso 0,2 partes del fotoiniciador Irgacure® 500, se esparcieron sobre vidrio con una raqueta de canasta con abertura de 100 µm y se expusieron bajo una lámpara UV con 1400 mJ/cm<sup>2</sup> bajo aire.

Resultan los siguientes valores de amortiguación del péndulo:

Referencia Laromer® 8863	115 s
Ejemplo 1:	113 s
Ejemplo 7:	108 s

**Ejemplo 9:**

Se colocaron previamente en un matraz de reacción 100 partes de un polieteracrilato (Laromer® LR 8863) y 4,5 partes de un producto de reacción de 2,25 partes de isocianatoacrilato (Laromer® LR9000) con una parte de un poliéster de ácido adípico y neopentilglicol con un peso molecular de aproximadamente 500 g/mol (número OH 224), y se añadió gota a gota a temperatura ambiente bajo fuerte agitación (3000 rpm) dentro de un lapso de 5 minutos 0,65 partes de bencilamina, donde la temperatura subió levemente. Entonces se agitó por otros 30 minutos a 2500 rpm. La carga de reacción era turbia y después de aproximadamente 3 horas era tipo gel. Después del enfriamiento la carga de reacción ya no fluía, aunque por cizallamiento o sacudimiento se transformaba nuevamente al estado líquido.

**Ejemplo 10:**

Se colocaron previamente en un matraz de reacción 100 partes de un polieteracrilato (Laromer® LR 8863) y 7,04 partes de un producto de reacción de 1,12 partes de isocianatoacrilato (Laromer® LR9000) con una parte de un poliéster de ácido adípico y butanodiol con un peso molecular de aproximadamente 1000 g/mol (número OH 112) y se añadió gota a gota a temperatura ambiente bajo fuerte agitación (3000 rpm) dentro de un lapso de 5 minutos 0,66 partes de bencilamina, donde la temperatura subió levemente. Entonces se agitó por otros 30 minutos a 2500 rpm. La carga de reacción era turbia y después de aproximadamente 3 horas era tipo gel. Después del enfriamiento la carga de reacción ya no fluía, aunque por cizallamiento o sacudimiento se transformaba nuevamente al estado líquido.

**Ejemplo 11:**

5 Se colocaron previamente en un matraz de reacción 100 partes de un polieteracrilato (Laromer® LR 8863) y 1,52 partes de un isocianatoacrilato (Laromer® LR9000) y se mezclaron a temperatura ambiente bajo suave agitación (200 rpm) dentro de un lapso de 30 minutos y entonces se añadieron gota a gota dentro de un lapso de un minuto 0,5 partes de 3-metoxipropilamina, donde la temperatura subió ligeramente. Después se agitó por otros 60 minutos a 200 rpm. Por reposo durante la noche, la carga de reacción fue ligeramente turbia. La viscosidad de la mezcla sube a aproximadamente 4000 mPas y por cizallamiento o sacudimiento vuelve a tener baja viscosidad. Por nuevo reposo la viscosidad sube otra vez al nivel de aproximadamente 5000 mPas.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Agente para mejorar la reología, constituido de
- (a1) por lo menos un diisocianato alifático y/o cicloalifático y/o por lo menos un poliisocianato a base de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos,
- 10 (a2) por lo menos un compuesto con por lo menos uno, preferiblemente exactamente un grupo reactivo hacia los grupos isocianato y por lo menos un doble enlace C=C que puede polimerizar por radicales libres,
- (a3) opcionalmente por lo menos un compuesto con por lo menos dos grupos reactivos hacia los grupos isocianato, que son elegidos de entre grupos hidroxí-, mercapto-, amino primarios y/o secundarios, con un peso molecular promedio aritmético Mn no superior a 500 g/mol,
- 15 (a4) opcionalmente por lo menos un compuesto con por lo menos dos grupos reactivos hacia los grupos isocianato, que son elegidos de entre grupos hidroxí-, mercapto-, amino primarios y/o secundarios, con un peso molecular promedio aritmético Mn superior a 500 g/mol,
- 20 (a5) por lo menos una amina de la fórmula (III)
- $$\text{H-NR}^1\text{R}^2,$$
- así como
- 25 (a6) opcionalmente por lo menos un compuesto diferente de (a2) y (a5), el cual exhibe exactamente un grupo reactivo hacia grupos isocianato así como
- (a7) opcionalmente por lo menos un poliisocianato diferente de (a1)
- 30 que contiene
- por lo menos un grupo (met)acrilato y unido a él
  - por lo menos un grupo urea de la fórmula (I)
- 35
- $$\text{-NH-(CO)-NR}^1\text{R}^2$$
- donde
- 40 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan en cada caso independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo, arilo, cicloalquilo, aralquilo, con la condición de que por lo menos uno de los radicales es diferente a hidrógeno,
- donde el compuesto (a1) es un poliisocianato que contiene grupos alofanato, en los cuales por lo menos una parte de los componentes (a2) está unida a grupos alofanato.
- 45
2. Agente para mejorar la reología según la reivindicación 1, caracterizado porque por lo menos uno, preferiblemente exactamente uno de los dos radicales R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representa un radical de la fórmula (II)
- $$\text{-R}^3\text{-R}^4,$$
- 50 donde
- R<sup>3</sup> representa alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, preferiblemente alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, de modo particular preferiblemente alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub>, y de modo muy particular preferiblemente metileno y
- 55 R<sup>4</sup> representa opcionalmente arilo C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> sustituido, preferiblemente no sustituido.
3. Agente para mejorar la reología según la reivindicación 2, caracterizado porque uno de los radicales R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representa hidrógeno y uno representa uno de los radicales de la fórmula (II).
- 60
4. Agente para mejorar la reología según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina de la fórmula (III) es elegida de entre el grupo consistente en anilinas, bencilaminas, bencilaminas sustituidas, aminas ópticamente activas y 9-amino-fluoreno.

5. Agente para mejorar la reología según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina de la fórmula (III) es elegida de entre el grupo consistente en N-metilbencilamina, N-etilbencilamina, N-isopropilbencilamina, N-fenilbencilamina, dibencilamina, 2-metoxibencilamina, 2-clorobencilamina, 4-fluorobencilamina, 4-metilbencilamina, 4-metoxibencilamina, 3-(trifluorometil)-bencilamina, 2,6-difluorobencilamina, 3,4-diclorobencilamina, N-bencil-2-fenetilamina, 1-naftilmetilamina, 4-hidroxi-3-metoxibencilamina (vainillilamina), 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina y fenetilamina.
6. Masas de recubrimiento que pueden curar por radiación, que contienen
- 10 - por lo menos un agente para mejorar la reología según una de las reivindicaciones 1 a 5,  
- por lo menos un diluyente de reactivos, así como  
-de modo opcional por lo menos un fotoiniciador.
7. Masas de recubrimiento que pueden curar por radiación según la reivindicación 6, caracterizadas porque el contenido de grupos urea de la fórmula (I), como se definió en la reivindicación 1, es de por lo menos 0,03 mol grupos urea de la fórmula (I) por kg de la suma de agente para mejorar la reología y diluyente de reactivos.
8. Método para la producción de masas de recubrimiento que pueden curar por radiación según la reivindicación 6, caracterizado porque el agente para mejorar la reología según una de las reivindicaciones 1 a 5 es producido en por lo menos una parte del por lo menos un diluyente de reactivos y se mezcla con el opcionalmente por lo menos un fotoiniciador así como opcionalmente otros aditivos comunes en las lacas.
9. Empleo de masas de recubrimiento según la reivindicación 6 para el recubrimiento de sustratos de metal, madera, papel, cerámica, vidrio, plástico, textil, cuero, fieltro o materiales minerales para construcción.
10. Empleo del agente para mejorar la reología según una de las reivindicaciones 1 a 5 como agente regulador de viscosidad para masas de recubrimiento que pueden curar por radiación.