

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 106**

51 Int. Cl.:

B05D 3/06	(2006.01)	C08G 18/16	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01)	C08G 18/32	(2006.01)
C08G 18/67	(2006.01)	C08G 18/34	(2006.01)
C08G 18/72	(2006.01)	C08G 18/42	(2006.01)
C08G 18/75	(2006.01)	C09D 175/16	(2006.01)
C08G 18/79	(2006.01)		
C08G 18/08	(2006.01)		
C08G 18/10	(2006.01)		
C08G 18/22	(2006.01)		
C08G 18/28	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2013 PCT/EP2013/071071**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO2014063920**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2013 E 13776459 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2912084**

54 Título: **(Met)acrilatos de poliuretano dispersables en agua, curables por radiación**

30 Prioridad:

24.10.2012 US 201261717644 P
24.10.2012 EP 12189682

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.06.2017

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

BERGER, SEBASTIAN;
THÜRY, PETER;
NEUMANN, SUSANNE;
BECKER, TANJA y
BECKER, AXEL

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 619 106 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

(Met)acrilatos de poliuretano dispersables en agua, curables por radiación

La presente invención se refiere a acrilatos de poliuretano dispersables en agua, curables por radiación con buen realce, su uso y el procedimiento para su preparación.

5 Los acrilatos de uretano dispersables en agua ya se conocen por ejemplo por el documento EP-A 98 752 o el documento DE-OS 2 936 039. La hidrofilia de estos sistemas conocidos se basa en la presencia de centros iónicos, en particular de grupos carboxilato o sulfonato, que presentan como contraiones cationes de metal alcalino o iones de amonio. Las aminas presentes con frecuencia (para la neutralización o para la generación de masa molar) pueden provocar un amarillamiento de los barnices. Sin embargo, la generación de masa molar pretendida se requiere para reducir la pegajosidad de las películas.

10 Los (met)acrilatos de poliuretano emulsionables en agua dispersables con radiación se conocen, por ejemplo, por los documentos EP 694531 A2, DE 19525489 A1, DE 19810793 A1, DE 19933012 A1, DE 19957604 A1 o EP 1591502 A1.

15 Todos los productos obtenibles a partir de los documentos mencionados tienen en común que la preparación de los (met)acrilatos de poliuretano descritos allí comprenden la reacción con al menos una di- o poliamina.

El documento DE 10 2010 003308 describe (met)acrilatos de uretano emulsionables en agua en los que se prescinde de la adición de aminas para prolongar la cadena, para reducir el amarillamiento.

En estos sistemas es desventajoso su escaso realce sobre sustratos de madera, de tal manera que existe una necesidad de otros (met)acrilatos de uretano dispersables en agua que muestren un buen realce.

20 El objeto de la presente invención era desarrollar (met)acrilatos de uretano solubles o dispersables en agua, curables con radiación, que presentasen un buen realce, elevada transparencia óptica y adicionalmente una película muy lisa en el caso de secado con temperatura elevada.

Este objetivo se resolvió mediante (met)acrilatos de uretano (A) estructurados esencialmente a partir de

(a) al menos un di- y/o poliisocianato (ciclo)alifático,

25 (b1) al menos un diol (ciclo)alifático con una masa molar de menos de 700 g/mol,

(b2) al menos un poliéster diol con una masa molar promedio en peso Mw de 700 a 2000 y preferentemente un índice de ácido de acuerdo con la norma DIN 53240 de no más de 20 mg KOH/g,

(c) al menos un compuesto (c) con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo insaturado polimerizable por radicales,

30 (d) al menos un compuesto que presenta al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo ácido,

(e) al menos una base para una neutralización al menos parcial de los grupos ácido del componente (d), que no es igual a los componentes (h1) y (h2),

(f) opcionalmente al menos un monoalcohol que presenta exactamente una función hidroxilo,

35 (g) opcionalmente al menos un poli(alcohol de éter) de poli(óxido de alquileno) monofuncional,

(h1) al menos una amina sustituida con uno o dos restos hidrocarburo en la que los restos hidrocarburo presentan en conjunto al menos 12 átomos de carbono así como

(h2) opcionalmente al menos un compuesto con al menos dos grupos amino primarios y/o secundarios.

40 Opcionalmente, estos (met)acrilatos de uretano (A) se mezclan con al menos un (met)acrilato de bajo peso molecular (B) que presenta al menos dos, preferentemente al menos tres funciones (met)acrilato y un peso molecular medio de hasta 1.000 g/mol, preferentemente hasta 750 g/mol.

Preferentemente, una mezcla de este tipo (A) y (B) presenta al menos 1,0 moles, preferentemente al menos 1,5 y de forma particularmente preferente al menos 2,0 moles de funciones (met)acrilato por kg de contenido de sólido.

45 Los (met)acrilatos de uretano (A) de acuerdo con la invención muestran sobre sustratos de madera un buen realce, una buena transparencia en húmedo y forman películas lisas en caso de secado con temperatura elevada. Las películas presentan una elevada carga y transparencia óptica.

Con particular ventaja, los (met)acrilato de uretano (A) que se han descrito anteriormente y sus mezclas con (B) se pueden usar como masas de revestimiento de madera y sustratos que contienen madera.

En el caso del componente (a) se trata de al menos uno, preferentemente uno a cuatro, de forma particularmente preferente uno a tres, di- y/o poliisocianatos (ciclo)alifáticos.

5 A este respecto se trata de monómeros y/u oligómeros de diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos.

La funcionalidad de NCO de tal compuesto por norma general asciende al menos a 1,8 y puede ascender a 8, de forma preferente de 1,8 a 5 y de forma particularmente preferente de 2 a 4.

El contenido de grupos isocianato, calculado como NCO = 42 g/mol, por norma general asciende a del 5 al 25 % en peso.

10 En el caso de los diisocianatos se trata preferentemente de isocianatos con 4 a 20 átomos de C. Son ejemplos de diisocianatos habituales diisocianatos alifáticos tales como tetrametilendiisocianato, 1,5-pentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (1,6-diisocianatohexano), octametilendiisocianato, decametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, derivados del lisindiisocianato, trimetilhexandiisocianato o tetrametilhexandiisocianato, diisocianatos cicloalifáticos tales como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforonadiisocianato), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o mezclas de isómeros de 2,4-, o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano así como 3 (o 4), 8 (o 9)-bis (isocianatometil)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano.

También pueden estar presentes mezclas de los diisocianatos mencionados.

20 Se prefieren en particular hexametilendiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, isoforonadiisocianato y 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano y son muy particularmente preferentes isoforonadiisocianato y hexametilendiisocianato.

La mayoría de las veces, el isoforonadiisocianato está presente como una mezcla y, en concreto, los isómeros cis y trans, por norma general en relación de aproximadamente 60:40 a 80:20 (p/p), preferentemente en relación de aproximadamente 70:30 a 75:25 y de forma particularmente preferente en relación de aproximadamente 75:25.

25 Puede estar presente dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato así mismo como mezcla de los distintos isómeros cis y trans.

Son isocianatos cicloalifáticos los que contienen al menos un sistema de anillo cicloalifático.

Los isocianatos alifáticos son aquellos que contienen en exclusiva cadenas lineales o ramificadas, es decir, compuestos acíclicos.

30 Se consideran también isocianatos superiores con, como media, más de 2 grupos isocianato. Para estos son adecuados por ejemplo triisocianatos tales como triisocianatononano.

35 Como poliisocianatos se consideran poliisocianatos que presentan grupos isocianurato, uretdionadiisocianatos, poliisocianatos que presentan biuret, poliisocianatos que presentan grupos uretano o alofanato, poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona, poliisocianatos modificados con uretonimina, carbodiimida, poliisocianatos hiperramificados, prepolímeros de poliuretano-poliisocianato o prepolímeros de poliurea-poliisocianato de alquilen-C₄-C₂₀-diisocianatos de cadena lineal o ramificados, diisocianatos cicloalifáticos con en total 6 a 20 átomos de C.

40 Los di- y poliisocianatos que se pueden emplear tienen preferentemente un contenido de grupos isocianato (calculado como NCO, peso molecular = 42) del 10 al 60 % en peso en relación con (la mezcla de) di- y poliisocianato, preferentemente del 15 al 60 % en peso y de forma particularmente preferente del 20 al 55 % en peso.

Se prefieren di- y poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, resumidos en el marco del presente documento como (ciclo)alifáticos, por ejemplo, los diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos que se han mencionado anteriormente o sus mezclas.

45 Para la presente invención se pueden emplear tanto los di- y poliisocianatos que se obtienen mediante fosgenación de las correspondientes aminas como los que se preparan sin el uso de fosgeno, es decir, según procedimientos exentos de fosgeno. Según las indicaciones de los documentos EP-A-0 126 299 (USP 4 596 678), EP-A-126 300 (USP 4 596 679) y EP-A-355 443 (USP 5 087 739) se pueden preparar por ejemplo diisocianatos (ciclo)alifáticos, por ejemplo tales como 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), diisocianatos alifáticos isoméricos con 6 átomos de carbono en el resto alquilen, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano y 1-isocianato-3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforonadiisocianato o IPDI) mediante reacción de las diaminas (ciclo)alifáticas con por ejemplo urea y alcoholes hasta dar ésteres de ácido biscarbamínico (ciclo)alifáticos y su escisión térmica en los correspondientes diisocianatos y alcoholes. La síntesis se realiza en la mayoría de las veces de forma continua en un procedimiento circular y dado el caso en presencia de ésteres de ácido carbamínico N-no sustituidos, carbonatos de dialquilo y

otros productos secundarios devueltos del procedimiento de reacción. Los di- o poliisocianatos obtenidos así presentan por norma general una parte muy reducida o incluso no mensurable de compuestos clorados, lo que conduce a índices cromáticos favorables de los productos.

5 En una posible forma realización de la presente invención, los di- y poliisocianatos (a) presentan un contenido total en cloro hidrolizable de menos de 200 ppm, preferentemente de menos de 120 ppm, de forma particularmente preferente de menos de 80 ppm, de forma muy particularmente preferente menos de 50 ppm, en particular menos de 15 ppm y en especial menos de 10 ppm. Esto se puede medir por ejemplo mediante la instrucción de ASTM de D4663-98. Pero evidentemente se pueden emplear también di- y poliisocianatos (a) con un mayor contenido en cloro.

10 Los di- y poliisocianatos (a) pueden estar presentes también en una forma bloqueada al menos parcialmente.

Además se prefieren

15 1) poliisocianatos que presentan grupos isocianurato de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. En este caso se prefieren en particular los correspondientes isocianato-isocianuratos alifáticos y/o cicloalifáticos y en particular los basados en hexametilendiisocianato e isoforonadiisocianato. En el caso de los isocianuratos presentes a este respecto se trata en particular de tris-isocianatoalquil- o tris-isocianatocicloalquil-isocianuratos que representan trimeros cíclicos de los diisocianatos o de mezclas con sus homólogos superiores que presentan más de un anillo isocianurato. Los isocianato-isocianuratos en general tienen un contenido de NCO del 10 al 30 % en peso, en particular del 15 al 25 % en peso y una funcionalidad de NCO media de 2,6 a 8.

20 2) uretdionadiisocianatos con grupos isocianato unidos de forma aromática, alifática y/o cicloalifática, preferentemente unidos de forma alifática y/o cicloalifática y en particular los derivados de hexametilendiisocianato o isoforonadiisocianato. En el caso de los uretdionadiisocianatos se trata de productos de dimerización cíclicos de diisocianatos.

Los uretdionadiisocianatos se pueden emplear como único componente o en mezcla con otros poliisocianatos, en particular los mencionados en 1).

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

30 4) poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato con grupos isocianato unidos de forma aromática, alifática o cicloalifática, preferentemente unidos de forma alifática o cicloalifática, tal como se pueden obtener por ejemplo mediante reacción de cantidades en exceso de hexametilendiisocianato o de isoforonadiisocianato con alcoholes mono- o polihidroxílicos tales como por ejemplo metanol, etanol, *iso*-propanol, *n*-propanol, *n*-butanol, *iso*-butanol, *sec*-butanol, *terc*-butanol, *n*-hexanol, *n*-heptanol, *n*-octanol, *n*-decanol, *n*-dodecanol (alcohol láurico), 2-etilhexanol, *n*-pentanol, alcohol estearílico, alcohol cetílico, alcohol laurílico, monometil éter de etilenglicol, monometil éter de etilenglicol, monometil éter de 1,3-propandiol, ciclopentanol, ciclohexanol, ciclooctanol, ciclododecanol, trimetilolpropano, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,4-butan-diol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propano-diol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, glicerol, 1,2-dihidroxiopropano, 2,2-dimetil-1,2-etanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,4-dietiloctano-1,3-diol, éster de neopentilglicol de ácido hidroxipivalínico, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol o sus mezclas. Estos poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato tienen en general un contenido de NCO del 12 al 20 % en peso y una funcionalidad de NCO media NCO de 2,5 a 4,5.

45 5) poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona, preferentemente derivados de hexametilendiisocianato o isoforonadiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona se pueden obtener a partir de diisocianato y dióxido de carbono.

6) poliisocianatos que contienen grupos iminoxadiazindiona, preferentemente derivados de hexametilendiisocianato o isoforonadiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos iminoxadiazindiona se pueden preparar a partir de diisocianatos mediante catalizadores especiales.

50 7) poliisocianatos modificados con uretonimina.

8) poliisocianatos modificados con carbodiimida.

9) poliisocianatos hiperramificados tales como se conocen por ejemplo por el documento DE-A1 10013186 o DE-A1 10013187.

10) prepolímeros de poliuretano-poliisocianato a partir de di- y/o poliisocianatos con alcoholes.

11) prepolímeros de poliurea-poliisocianato.

Los poliisocianatos 1) a 11) se pueden emplear en mezcla, dado el caso también en mezcla con diisocianatos.

En una forma de realización de la presente invención, en el caso del componente (a) se trata de una mezcla de un di- y/o poliisocianato alifático (a1) y un di- y/o poliisocianato cicloalifático (a2).

5 En una forma de realización preferente de la presente invención se trata en el caso de un componente (a1) de 1,6-hexametilendiisocianato como diisocianato y/o un poliisocianato basado en estos seleccionado del grupo compuesto por isocianuratos, biurets, uretanos y alofanatos, preferentemente del grupo compuesto por isocianuratos, uretanos y alofanatos, de forma particularmente preferente del grupo compuesto por isocianuratos y alofanatos, de forma muy particularmente preferente en el caso del poliisocianato a base de 1,6-hexametilendiisocianato se trata de su isocianurato.

10 En otra forma de realización preferente se trata en el caso del componente (a2) de isoforonadiisocianato como diisocianato y/o un poliisocianato basado en esto, de forma particularmente preferente de isoforonadiisocianato como diisocianato.

15 En una posible forma de realización, los poliuretanos contienen grupos alofanato, preferentemente el contenido en grupos alofanato en tales poliuretanos (calculado como $C_2N_2HO_3 = 101$ g/mol) asciende a del 1 al 28 % en peso, preferentemente del 3 al 25 % en peso.

20 En el caso del componente (b1) se trata de al menos un, preferentemente uno a tres, de forma particularmente preferente uno a dos y de forma muy particularmente preferente exactamente un diol(ciclo)alifático, en particular alifático con una masa molar de menos de 700 g/mol, preferentemente menos de 600, de forma particularmente preferente menos de 500 y de forma muy particularmente preferente menos de 400 g/mol.

Por un diol cicloalifático a este respecto se entiende los dioles que contienen al menos un sistema de anillo saturado.

Son dioles alifáticos los que contienen en exclusiva cadenas lineales o ramificadas, es decir, compuestos acíclicos.

25 Son ejemplos de dioles alifáticos etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,2-diol, pentano-1,3-diol, pentano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, pentano-2,3-diol, pentano 2,4-diol, hexano-1,2-diol, hexano-1,3-diol, hexano-1,4-diol, hexano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,5-diol, heptano-1,2-diol 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,2-decanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,5-hexadieno-3,4-diol, neopentilglicol, (2)-metil-2,4-pentanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles $HO(CH_2CH_2O)_n-H$ o polipropilenglicoles $HO(CH[CH_3]CH_2O)_n-H$, siendo n un número entero y $n \geq 4$, polietilen-polipropilenglicoles, pudiendo ser la secuencia de las unidades de óxido de etileno o de óxido de propileno por bloques o estadística, politetrametilglicoles, poli-1,3-propanodiol.

Son dioles empleados preferentemente etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,8-octanodiol.

35 Son ejemplos de dioles cicloalifáticos 1,2- y 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroxi-etil)ciclohexano y bis-(4-hidroxiciclohexano)isopropilideno.

Se prefieren 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano y bis-(4-hidroxiciclohexano)isopropilideno.

40 Son dioles preferentes (b1) etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,2-etanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol), 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol o dietilenglicol.

Son compuestos (b1) particularmente preferentes etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol y dietilenglicol.

Son compuestos (b1) muy particularmente preferentes etilenglicol, neopentilglicol y 1,4-butanodiol.

45 En el caso del componente (b2) se trata de al menos un, preferentemente uno a tres, de forma particularmente preferente uno a dos y de forma muy particularmente preferente exactamente un poliéster diol con una masa molar promedio en peso M_w de 700 a 2000, preferentemente de 750 a 1500 g/mol, preferentemente con un índice de acidez de acuerdo con la norma DIN 53240 de no más de 20 mg KOH/g.

50 Preferentemente a este respecto se trata de un poliéster diol que está estructurado al menos en parte a partir de constituyentes de diol alifático y/o ácido dicarboxílico. Tales poliéster dioles presentan una mayor flexibilidad conformacional que los que están estructurados en exclusiva a partir de constituyentes aromáticos y/o cicloalifáticos.

En el caso de los constituyentes de ácido dicarboxílico se puede tratar de los ácidos libres o sus derivados.

Por derivados se entiende preferentemente

- los correspondientes anhídridos en forma monomérica o incluso polimérica,
- éster de mono- o dialquilo, preferentemente éster de mono- o di-alquilo C₁-C₄, de forma particularmente preferente éster de mono- o dimetilo o los correspondientes ésteres de mono- o dietilo,
- además éster de mono- y divinilo así como
- ésteres mixtos, preferentemente ésteres mixtos con diferentes componentes de alquilo C₁-C₄, de forma particularmente preferente ésteres de metiletilo mixtos.

Alquilo C₁-C₄ en el marco del presente documento se refiere a metilo, etilo, *iso*-propilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo, preferentemente metilo, etilo y *n*-butilo, de forma particularmente preferente metilo y etilo y de forma muy particularmente preferente metilo.

Los constituyentes alifáticos presentan únicamente cadenas abiertas, preferentemente cadenas de alquileo, mientras que los constituyentes cicloalifáticos presentan al menos un sistema de anillo fuera de los grupos funcionales. Los constituyentes aromáticos presentan al menos un sistema de anillo aromático fuera de los grupos funcionales.

Son ejemplos de dioles alifáticos etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,2-diol, pentano-1,3-diol, pentano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, pentano-2,3-diol, pentano 2,4-diol, hexano-1,2-diol, hexano-1,3-diol, hexano-1,4-diol, hexano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,5-diol, heptano-1,2-diol 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,2-decanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,5-hexadieno-3,4-diol, neopentilglicol, (2)-metil-2,4-pentanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles HO(CH₂CH₂O)_n-H o polipropilenglicoles HO(CH[CH₃]CH₂O)_n-H, siendo n un número entero y n ≥ 4, polietilen-polipropilenglicoles, pudiendo ser la secuencia de las unidades de óxido de etileno o de óxido de propileno por bloques o estadística, politetrametilenglicoles, poli-1,3-propanodiolos.

Son dioles que se emplean preferentemente etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,8-octanodiol.

Son ejemplos de dioles cicloalifáticos 1,2- y 1,3-ciclopentanodiolos, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiolos, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroxietil)ciclohexano y bis-(4-hidroxiciclohexano)isopropilideno.

Se prefieren 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano y bis-(4-hidroxiciclohexano)isopropilideno.

Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticos ácido oxálico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecano- α,ω -dicarboxílico, ácido dodecano- α,ω -dicarboxílico y sus derivados.

Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos ácido *cis*- y *trans*-ciclohexano-1,2-di-carboxílico (ácidos hexahidroftálicos), ácido *cis*- y *trans*-ciclohexano-1,3-dicarboxílico, ácido *cis*- y *trans*-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohex-4-endicarboxílico (ácidos tetrahidroftálicos), ácido *cis*- y *trans*-ciclopentan-1,2-dicarboxílico, ácido *cis*- y *trans*-ciclopentan-1,3-dicarboxílico y sus derivados.

Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y anhídrido de ácido ftálico, se prefieren ácido ftálico y ácido isoftálico, se prefieren en particular ácido ftálico.

Son poliésterdioles (b2) preferentes los poliésterdioles en los que los componentes de diol y/o ácido dicarboxílico o sus derivados para su preparación son al menos en parte alifáticos, preferentemente en el caso del componente de diol se trata por completo de uno alifático.

En el caso del componente (c) se trata de al menos uno, preferentemente 1 a 3, de forma particularmente preferente exactamente una a dos y de forma muy particularmente preferente exactamente un compuesto con al menos uno, por ejemplo uno a tres, preferentemente uno a dos y de forma particularmente preferentemente exactamente un grupo reactivo frente a isocianato y al menos uno, por ejemplo uno a cinco, preferentemente uno a tres, de forma particularmente preferente uno o dos y de forma muy particularmente preferente exactamente un grupo insaturado polimerizable por radicales.

Los grupos reactivos frente a isocianato pueden ser por ejemplo -OH, -SH, -NH₂ y -NHR⁵, significando R⁵ hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono tal como por ejemplo metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo o *terc*-butilo.

Los grupos reactivos frente a isocianato pueden ser preferentemente -OH, -NH₂ o -NHR⁵, de forma particularmente preferente OH o NH₂ y de forma muy particularmente preferente -OH.

Los componentes (c) pueden ser por ejemplo monoésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido acrilamidoglicólico, ácido metacrilamidoglicólico o éteres de vinilo con di- o polioles que presentan preferentemente 2 a 20 átomos de C y al menos dos grupos hidroxilo tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,1-dimetil-1,2-etanodiol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-, 1, 3- o 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 2-etil-1,4-butanodiol, 1,4-dimetilolciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, eritritol, sorbitol, poli-THF con un peso molecular entre 162 y 2000, poli-1,3-propanodiol con un peso molecular entre 134 y 400 o polietilenglicol con un peso molecular entre 238 y 458. Además pueden usarse también ésteres o amidas del ácido (met)acrílico con alcoholes amínicos, por ejemplo 2-aminoetanol, 2-(metilamino)etanol, 3-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol o 2-(2-aminoetoxi)etanol, 2-mercaptoetanol o poliaminoalcanos tales como etilendiamina o dietilentriammina o ácido vinilacético.

Además son adecuados también poliéter- o poliesteroles insaturados o poli(acrilato) polioles con una funcionalidad OH media de 2 a 10, aunque son menos preferentes.

Son ejemplos de amidas ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con aminoalcoholes hidroxialquil(met)acrilamidas tales como *N*-hidroximetilacrilamida, *N*-hidroximetilmetacrilamida, *N*-hidroxietilacrilamida, *N*-hidroxietilmetacrilamida, 5-hidroxi-3-oxapentil(met)acrilamida, *N*-hidroxialquilcrotonamidas tales como *N*-hidroximetilcrotonamida o *N*-hidroxialquilmaleinimidas tales como *N*-hidroxietilmaleinimida.

Preferentemente se usan (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo, mono(met)acrilato de 1,4-butanodiol, mono(met)acrilato de neopentilglicol, mono(met)acrilato de 1,5-pentanodiol, mono(met)acrilato de 1,6-hexandiol, mono- y di(met)acrilato de glicerol, mono- y di(met)acrilato de trimetilolpropano, mono-, di- y tri(met)acrilato de pentaeritritol así como éter de 4-hidroxibutil vinilo, (met)acrilato de 2-aminoetilo, (met)acrilato de 2-aminopropilo, (met)acrilato de 3-aminopropilo, (met)acrilato de 4-aminobutilo, (met)acrilato de 6-aminohexilo, (met)acrilato de 2-tioetilo, 2-amino-etil(met)acrilamida, 2-aminopropil(met)acrilamida, 3-aminopropil(met)acrilamida, 2-hidroxietil(met)acrilamida, 2-hidroxipropil(met)acrilamida o 3-hidroxipropil(met)acrilamida. Se prefieren en particular acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo, monoacrilato de 1,4-butanodiol, (met)acrilato de 3-(acriloloxi)-2-hidroxipropilo así como los monoacrilatos de polietilenglicol con la masa molecular de 106 a 238.

En una forma de realización preferente, el componente (c) está seleccionado del grupo compuesto por acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo y monoacrilato de 1,4-butanodiol, 1,2- o 1,3-diacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de di-, tri-metilolpropano y pentaacrilato de dipentaeritritol, preferentemente de acrilato de 2-hidroxietilo y metacrilato de 2-hidroxietilo y de forma particularmente preferente se trata de acrilato de 2-hidroxietilo.

Si en el caso del componente (c) se trata de mezclas técnicas de la acrilación de trimetilolpropano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano o dipentaeritritol, entonces se emplean las mismas la mayoría de las veces como mezclas de polioles acrilados completa e incompletamente. De forma muy particularmente preferente son entonces como compuestos (c) mezclas técnicas de la acrilación de pentaeritritol que la mayoría de las veces presentan un índice de OH de acuerdo con la norma DIN 53240 de 99 a 115 mg KOH/g y que se compone sobre todo de triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol y que pueden contener cantidades subordinadas de diacrilato de pentaeritritol. Esto tiene la ventaja de que tetraacrilato de pentaeritritol no se incorpora en el poliuretano (A) de acuerdo con la invención, sino que al mismo tiempo hace de diluyente reactivo (B).

En otra forma de realización preferente, en el caso de componente (c) se trata de al menos uno, preferentemente 1 a 2, de forma particularmente preferente exactamente un (met)acrilato de epoxi con al menos dos, por ejemplo dos a cuatro, preferentemente dos o tres y de forma particularmente preferente exactamente dos funciones hidroxilo y el mismo número de funciones (met)acrilato.

Los (met)acrilato de epoxi se pueden obtener mediante reacción de un grupo epóxido con ácido(met)acrílico con configuración de un grupo (met)acrilato de β -hidroxialquilo.

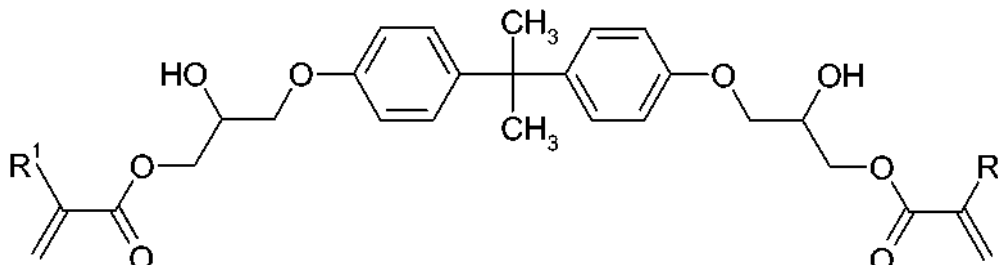
Preferentemente, en el caso de los compuestos (c) se trata de productos de reacción de éteres de glicidilo con ácido (met)acrílico.

Se consideran por ejemplo éteres de glicidilo de polioles alifáticos o aromáticos. Tales productos se ofrecen en un gran número en el comercio. Son particularmente preferentes compuestos de poliglicidilo del tipo bisfenol A, F o B, sus derivados completamente hidrogenados y éteres de glicidilo de alcoholes polihidroxílicos, por ejemplo del 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, del 1,6-hexanodiol, de glicerol, trimetilolpropano y del pentaeritritol. Son ejemplos de tales compuestos poliepoxicos Epikote® 812 (valor de epóxido: aproximadamente 0,67 mol/100 g) y Epikote® 828 (valor de epóxido: aproximadamente 0,53 mol/100 g), Epikote® 1001, Epikote® 1007 y Epikote® 162 (valor de epóxido: aproximadamente 0,61 mol/100 g) de la empresa Resolution Performance

Products, Rütapox® 0162 (valor de epóxido: aproximadamente 0,58 mol/100 g), Araldit® DY 0397 (valor de epóxido: aproximadamente 0,83 mol/100 g) de la empresa Vantico AG.

Son particularmente preferentes diglicidil éter de bisfenol A y diglicidil éter de 1,4-butanodiol, de forma muy particularmente preferente diglicidil éter de bisfenol A.

- 5 En particular, en el caso del compuesto (c) se trata de un epoxi(met)acrilato de fórmula



en la que

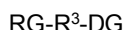
R¹ representa hidrógeno o metilo, preferentemente hidrógeno.

- 10 En el caso del componente (d) se trata de al menos uno, preferentemente exactamente un compuesto que presenta al menos un, por ejemplo uno o dos, preferentemente exactamente dos grupos reactivos frente a isocianato y al menos un grupo ácido.

A este respecto, por grupos ácidos se entiende grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico, preferentemente grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico y de forma particularmente preferente grupos ácido carboxílico.

- 15 Los compuestos (d) contienen exactamente un grupo reactivo frente a grupos isocianato y al menos un grupo aniónico o un grupo hidrófilo que se puede convertir en un grupo aniónico. A este respecto se trata, por ejemplo, de los que se describen en el documento EP-A1 703 255, y en particular desde la página 3, línea 54, a la página 4, línea 38, en el documento DE-A1 197 24 199, allí en particular de la página 3 línea 4 a la línea 30, en el documento DE-A1 40 10 783, y en particular de la columna 3 línea 3 a la línea 40, en el documento DE-A1 41 13 160, y allí en particular de la columna 3 línea 63 a la columna 4 línea 4 y en el documento EP-A2 548 669, y allí en particular de la página 4 línea 50 a la página 5 línea 6. A estos documentos, en el marco de la presente divulgación, se hace expresamente referencia.

Son posibles compuestos (d) aquellos con la fórmula general



- 25 en la que

RG representa al menos un grupo reactivo frente a isocianato,

DG al menos un grupo con actividad de dispersión y

R³ un resto alifático, cicloalifático o aromático que contiene de 1 a 20 átomos de carbono.

- 30 Son ejemplos de grupos reactivos frente a isocianato RG-OH, -SH, -NH₂ o -NHR⁵, teniendo R⁵ el significado que se ha indicado anteriormente, sin embargo pudiendo ser distinto del resto usado allí, se prefieren -OH, -NH₂ o -NHR⁵, se prefieren en particular -OH o -NH₂, y se prefiere muy en particular -OH.

- 35 Son ejemplos de DG -COOH, -SO₃H o -PO₃H así como sus formas aniónicas a las que puede estar asociado un contraión discrecional, por ejemplo Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ o Ba²⁺. Además, como contraión pueden estar asociados los iones de amonio derivados de amoniaco o aminas, en particular aminas terciarias o iones de amonio cuaternario, tales como por ejemplo amonio, metilamonio, dimetilamonio, trimetilamonio, etilamonio, dietilamonio, trietilamonio, tributilamonio, diisopropiletilamonio, bencildimetilamonio, monoetanolamonio, dietanolamonio, trietanolamonio, hidroxietildimetilamonio, hidroxietildietilamonio o monopropanolamonio, dipropanolamonio, tripropanolamonio, piperidinio, piperazinio, N,N'-dimetilpiperacino, morfolinio, piridinio, tetrametilamonio, trietilmetilamonio, 2-hidroxietil-trimetilamonio, bis(2-hidroxietil)dimetilamonio, tris(2-hidroxietil)-metil-amonio.

- 40 R³ preferentemente es metileno, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,4-butileno, 1,3-butileno, 1,6-hexileno, 1,8-octileno, 1,12-dodecileno, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 1,2-naftileno, 1,3-naftileno, 1,4-naftileno, 1,6-naftileno, 1,2-ciclopentileno, 1,3-ciclopentileno, 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno o 1,4-ciclohexileno.

En el caso de estos componentes (d) se trata por ejemplo de ácido hidroxiacético, ácido tartárico, ácido láctico, ácido 3-hidroxipropiónico, ácido hidroxipivalico, ácido mercaptoacético, ácido mercaptopropiónico, ácido tioláctico, ácido

- mercaptosuccínico, glicina, ácido iminodiacético, sarcosina, alanina, β -alanina, leucina, isoleucina, ácido aminobutírico, ácido hidroxisuccínico, ácido hidroxidecanoico, ácido etilendiamintriácético, ácido hidroxidodecanoico, ácido hidroxihexadecanoico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido aminonaftalencarboxílico, ácido hidroxietanosulfónico, ácido hidroxipropanosulfónico, ácido mercaptoetanosulfónico, ácido mercaptopropanosulfónico, ácido aminometanosulfónico, taurina, ácido aminopropanosulfónico, ácidos aminopropan- o etanosulfónicos *N*-alquilados o *N*-cicloalquilados, por ejemplo ácido *N*-ciclohexilaminoetanosulfónico o ácido *N*-ciclohexilaminopropanosulfónico así como sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio y de forma particularmente preferente los ácidos monohidroxicarboxílicos y sulfónicos mencionados así como ácidos monoaminocarboxílicos y sulfónicos.
- 5
- Para la preparación de la dispersión, los ácidos que se han mencionado anteriormente, en el caso de que no se trate ya de sales, se neutralizan parcial o completamente, preferentemente con sales de metal alcalino o aminas, preferentemente aminas terciarias.
- 10
- Preferentemente, en el caso del compuesto (d) se trata de un compuesto con exactamente dos grupos hidroxilo y exactamente un grupo ácido, con preferencia exactamente un grupo ácido carboxílico.
- 15
- Son ejemplos de este ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico y ácido dimetilolpentanoico, se prefieren ácido dimetilolpropiónico y ácido dimetilolbutírico, es un compuesto (d) particularmente preferente ácido dimetilolpropiónico.
- En el caso del componente (e) se trata de al menos una base que no es igual a los componentes (h1) y (h2) para una neutralización al menos parcial de los grupos ácidos del componente (d).
- 20
- Como compuestos básicos (e) se consideran bases inorgánicas y orgánicas tales como hidróxidos, óxidos, carbonatos, hidrógeno carbonatos de amonio, metal alcalino y metal alcalinotérreo así como amoniaco o aminas terciarias, preferentemente hidróxidos de metal alcalino. Se prefiere en particular la neutralización parcial con hidróxido sódico o hidróxido potásico. Las cantidades de grupos ácido unidos químicamente introducidos y el grado de la neutralización en los grupos ácidos (que la mayoría de las veces asciende a de 40 al 80 % en moles de la base de equivalencia) preferentemente debe ser suficiente para asegurar una dispersión de los poliuretanos en un medio acuoso, lo que es habitual para el experto en la materia.
- 25
- Sin embargo, preferentemente en el caso del compuesto (e) se trata de aminas, de forma particularmente preferente aminas terciarias, por ejemplo trimetilamina, trietilamina, tributilamina, di-*iso*-propil-etil-amina, bencildimetilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, metildietanolamina, etildietanolamina y tripropanolamina.
- 30
- Preferentemente se neutralizan del 50 al 80 % en moles de los grupos de ácido de (d). Esto provoca una distribución monomodal de tamaño partícula de las partículas dispersadas y aumenta la estabilidad de la dispersión.
- En el caso del componente (f) opcional se trata de al menos un monoalcohol que presenta exactamente una función hidroxilo y además de esto ningún otro grupo funcional.
- 35
- A este respecto se trata preferentemente de monooles, de forma particularmente preferente de alcoholes y de forma muy particularmente preferente de alcoholes con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, de forma particularmente preferente 1 a 6, de forma muy particularmente preferente 1 a 4 y en particular 1 a 2 átomos de carbono.
- 40
- Son ejemplo de esto metanol, etanol, *iso*-propanol, *n*-propanol, *n*-butanol, *iso*-butanol, *sec*-butanol, *terc*-butanol, *n*-hexanol, *n*-heptanol, *n*-octanol, *n*-decanol, *n*-dodecanol (alcohol laurílico), 2-etilhexanol, ciclopentanol, ciclohexanol, ciclooctanol, ciclododecanol, monometil éter de etilenglicol, monoetil éter de etilenglicol, dietilenglicol, monometiléter de 1,3-propanodiol, se prefiere metanol, etanol, *iso*-propanol, *n*-propanol, *n*-butanol, *terc*-butanol, *n*-hexanol, 2-etilhexanol, ciclopentanol, ciclohexanol y ciclododecanol, se prefiere en particular metanol, etanol, *iso*-propanol, *n*-propanol, *n*-butanol y *terc*-butanol, son muy particularmente preferentes metanol y etanol y en particular metanol.
- 45
- En una forma de realización preferente, en el caso de los monooles se puede tratar de los alcoholes cicloalifáticos mencionados, preferentemente de ciclopentanol o ciclohexanol, de forma particularmente preferente de ciclohexanol.
- En otra forma de realización preferente, en el caso de los monooles se puede tratar de los alcoholes alifáticos mencionados con 6 a 20 átomos de carbono, de forma particularmente preferente de aquellos con 8 a 20 átomos de carbono, de forma muy particularmente preferente de aquellos con 10 a 20 átomos de carbono.
- 50
- En una forma de realización particularmente preferente, en el caso de los monooles se trata de los alcoholes alifáticos mencionados, de forma muy particularmente preferente de los que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, en particular metanol.
- La función de los compuestos (f) consiste en saturar en la preparación de los (met)acrilatos de uretano (A) grupos isocianato que no han reaccionado que dado el caso han quedado.
- En el caso del compuesto (g) opcional se trata de al menos un poli(alcohol de éter)de poli(óxido de alquileo) monofuncional, tal como se puede obtener mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas.

Las moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación de tales poli(alcoholes de éter) de poli(óxido de alquileo) son compuestos de tiol, compuestos monohidroxi de fórmula general



o monoaminas secundarias de fórmula general



en las que

10 R^{16} , R^{17} y R^{18} independientemente entre sí representan en cada caso alquilo $C_1\text{-}C_{18}$, alquilo $C_2\text{-}C_{18}$, arilo $C_6\text{-}C_{12}$, cicloalquilo $C_5\text{-}C_{12}$ dado el caso interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos o un heterociclo de cinco a seis miembros que presenta átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre y R^{16} y R^{17} conjuntamente forman un anillo insaturado, saturado o aromático e interrumpido dado el caso por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos, pudiendo estar sustituidos los restos mencionados en cada caso por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos.

15 Preferentemente R^{16} , R^{17} y R^{18} independientemente entre sí son alquilo C_1 a C_4 , de forma particularmente preferente R^{16} , R^{17} y R^{18} son metilo.

20 Por ejemplo, las moléculas iniciadoras monovalentes adecuadas pueden ser insaturadas, es decir que no contienen doble o triples enlaces C-C o C-heteroátomo como monoalcoholes tales como metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol, *sec*-butanol, los pentanoles isoméricos, hexanoles, octanoles y nonanoles, *n*-decanol, *n*-dodecanol, *n*-tetradecanol, *n*-hexadecanol, *n*-octadecanol, ciclohexanol, ciclopentanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico; alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles isoméricos o metoxifenoles, alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anímico o alcohol cinámico; monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, di-*n*-butilamina, diisobutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, *N*-metil- y *N*-etilciclohexilamina o dicitlohexilamina, aminas secundarias heterocíclicas tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol así como aminoalcoholes tales como 2-dimetilaminoetanol, 2-etilaminoetano, 2-diisopropilaminoetanol, 2-dibutilaminoetanol, 3-(dimetilamino)-1-propanol o 1-(dimetilamino)-2-propanol.

25 Se prefieren como moléculas iniciadoras alcoholes con no más de 6 átomos de carbono, de forma particularmente preferente no más de 4 átomos de carbono, de forma muy particularmente preferente no más de 2 átomos de carbono y en particular metanol.

30 Son óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de *iso*-butileno, vinil oxilano y/u óxido de estireno que se pueden emplear en un orden discrecional (para la preparación de copolímeros de bloques) o también en mezcla (para la preparación de copolímeros estadísticos) en la reacción de alcoxilación.

35 Son óxidos de alquil preferentes óxido de etileno, óxido de propileno y sus mezclas, se prefiere en particular óxido de etileno.

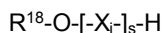
40 Son poli(alcoholes de éter) preferentes aquellos a base de poli(alcoholes de éter) de poli(óxido de alquileo) en cuya preparación se han empleado alcoholes alifáticos o cicloalifáticos saturados del tipo que se ha mencionado anteriormente como moléculas iniciadoras. Se prefieren muy en particular los basados en poli(alcoholes de éter) de poli(óxido de alquileo) que se han preparado mediante el uso de alcoholes alifáticos saturados con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo. En particular se prefieren poli(alcoholes de éter) de poli(óxido de alquileo) iniciados sobre metanol.

45 Los poli(alcoholes de éter) de poli(óxido de alquileo) monovalentes presentan como media estadística por norma general al menos 2 unidades de óxido de alquileo, preferentemente 5 unidades de óxido de etileno, por molécula en fórmula introducida mediante polimerización, de forma particularmente preferente al menos 7 y de forma muy particularmente preferente al menos 10.

Los poli(alcoholes de éter) de poli(óxido de alquileo) monohidroxílicos presentan como media estadística por norma general hasta 90 unidades de óxido de alquileo, preferentemente unidades de óxido de etileno, por molécula en forma introducida mediante polimerización, preferentemente hasta 45, de forma particularmente preferente hasta 40 y de forma muy particularmente preferente hasta 30.

50 El peso molecular de los poli(alcoholes de éter) de poli(óxido de alquileo) monohidroxílicos asciende preferentemente hasta 4000, de forma particularmente preferente a no más de 2000 g/mol, de forma muy particularmente preferente no por debajo de 500, en particular 1000 ± 500 g/mol y en especial de 500 a 1000 g/mol.

Por tanto, son poli(alcoholes de éter) preferentes compuestos de fórmula



en la que

- 5 R^{18} tiene los significados que se han mencionado anteriormente, s se refiere a un número entero de 2 a 90, preferentemente de 5 a 45, de forma particularmente preferente de 7 a 40 y de forma muy particularmente preferente de 10 a 30, y cada X_i se refiere a $i = 1$ a s pudiendo estar seleccionado independientemente entre sí del grupo compuesto por $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$, $\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-}$, $\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-}$, $\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-O-}$, $\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$, $\text{-CH}_2\text{-CHVin-O-}$, $\text{-CHVin-CH}_2\text{-O-}$, $\text{-CH}_2\text{-CHPh-O-}$ y $\text{-CHPh-CH}_2\text{-O-}$, preferentemente del grupo $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$, $\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-}$ y $\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-}$ y de forma particularmente preferente $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ en la que Ph se refiere a fenilo y Vin a vinilo.

- 15 En el compuesto (h1) se trata de al menos una, preferentemente exactamente una amina sustituida con uno o dos restos hidrocarburo, en la que los restos hidrocarburo presentan en conjunto al menos 12, preferentemente al menos 14, de forma particularmente preferente al menos 16, de forma muy particularmente preferente al menos 20 y en particular al menos 24 átomos de carbono.

En el caso de los restos hidrocarburo se puede tratar de alquilo, arilo o restos cicloalquilo, preferentemente de alquilo o cicloalquilo y de forma particularmente preferente de alquilo.

- 20 En el caso de los restos alquilo se trata de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ dado el caso sustituido por alquilo o cicloalquilo, preferentemente no sustituido, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo o eicosilo, se prefieren octilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo o eicosilo, se prefieren en particular dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo o eicosilo.

- 25 En una forma de realización preferente, en aminas disustituidas, en particular en dialquilaminas ambos restos hidrocarburo o alquilo del compuesto (h1) comprenden en cada caso independientemente entre sí al menos seis, preferentemente al menos ocho, de forma particularmente preferente al menos diez y de forma muy particularmente preferente al menos doce átomos de carbono.

- 30 Son ejemplos de compuestos (h1) di-*n*-hexilamina, dicitlohexilamina, difenilamina, fenilciclohexilamina, fenilbencilamina, dibencilamina, bencil fenetilamina, bis-(1-feniletil)amina, *N*-bencil-1-feniletilamina, di-*n*-octilamina, bis-2-etilhexilamina, amina di-decilamina, di-undecilamina, mono-dodecilamina, di-dodecilamina, mono-tridecil-amina, mono-hexadecilamina (cetilamina), mono-octadecilamina (estearilamina) y di-tridecilamina.

- 35 En el caso del compuesto (h2) se trata de al menos un, preferentemente uno a tres, de forma particularmente preferente uno a dos y de forma muy particularmente preferente exactamente un compuesto con al menos dos, preferentemente dos a tres y de forma particularmente preferente exactamente dos grupos amino primarios.

Son compuestos con 2 grupos amino primarios por ejemplo alquilendiaminas $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ tales como etilendiamina, 1,4-butilendiamina, 1,5-pentanodiamina, neopentanodiamina o hexametilendiamina.

Además se mencionan 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina, 4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamina, 4,4'-diaminodicitlohexilmetano e isoforonadiazina.

- 40 Son concebibles también compuestos con grupos amino primarios y secundarios, por ejemplo 3-amino-1-metilamino-propano, dietilentriamina, trietilentetramina, dipropilentriamina, *N,N'*-bis(3-aminopropil)-etilendiamina.

A este respecto, las di- o poliaminas causan una generación de masa molar que reduce la pegajosidad de los revestimientos obtenidos.

- 45 Es concebible mezclar el (met)acrilato de uretano (A) con al menos un (met)acrilato de bajo peso molecular (B), preferentemente se realiza durante la preparación del (met)acrilato de uretano (A) en presencia de al menos un (met)acrilato de bajo peso molecular (B).

- 50 En el caso del (met)acrilato de bajo peso molecular (B) se trata de al menos un compuesto que es curable por radiación que aparte de grupos acrilato o metacrilato polimerizables por radicales, preferentemente grupos acrilato, no contienen grupos reactivos frente a grupos isocianato o hidroxilo y además presenta una viscosidad baja, preferentemente de menos de 150 mPas (en ese documento se indica la viscosidad a 25 °C de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3219/A.3 en un sistema de cono-placa con un gradiente de velocidad de 1000 s^{-1} en el caso de que no se indique de otro modo).

El compuesto (B) presenta un peso molecular medio de hasta 1000, preferentemente de hasta 750 g/mol. Preferentemente se trata de un (met)acrilato de poliéter o de un (met)acrilato de un di-, tri- o tetraol.

Los compuestos preferentes (B) presentan al menos dos, de forma particularmente preferente al menos tres grupos (met)acrilato.

Por norma general, los compuestos (B) presentan hasta seis, preferentemente hasta cuatro grupos (met)acrilato.

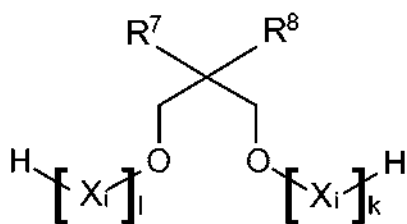
5 Los compuestos (B) particularmente preferentes presentan un punto de ebullición de más de 200 °C a presión normal.

En el caso de los compuestos (B) se puede tratar por ejemplo de un diluyente reactivo tal como están descritos en general en P. K. T. Oldring (editor), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, volumen II, capítulo III: Reactive Diluents for UV & EB Curable Formulations, Wiley and SITA Technology, Londres 1997.

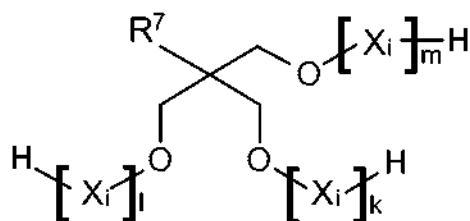
10 Son ejemplos de compuestos con capacidad de polimerización multifuncionales diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propanodiol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de 1,5-pentanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,8-octanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, diacrilato de 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, penta- o hexaacrilato de dipentaeritritol, tri- o tetraacrilato de pentaeritritol, di- o triacrilato de glicerol así como di- y poli(acrilatos de alcoholes de azúcar tales como por ejemplo sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomalt o de poliésteres, polieteroles, poli-THF con una masa molar entre 162 y 2000, poli-1,3-propanodiol con una masa molar entre 134 y 1178, polietilenglicol con una masa molar entre 106 y 898 así como epoxi(met)acrilatos, (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de uretano o poli(met)acrilatos de carbonato que pueden estar modificados opcionalmente también con una o varias aminas.

20

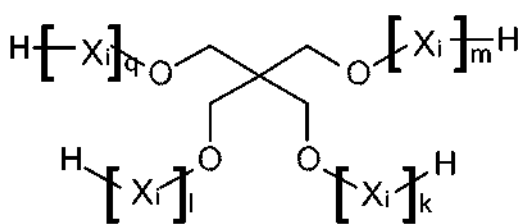
Otros ejemplos son (met)acrilatos de compuestos de fórmulas (VIIIa) a (VIIId),



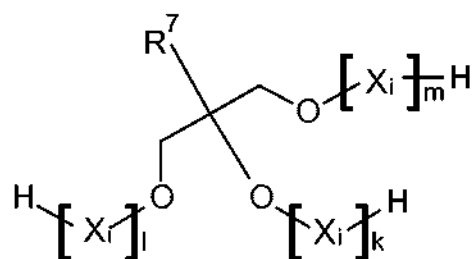
(VIIIa)



(VIIIb)



(VIIIc)



(VIIId)

en las que

25 R^7 y R^8 se refieren independientemente entre sí a hidrógeno o dado el caso alquilo C_1 - C_{18} sustituido por arilo, alquilo, arilo, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos,

k, l, m, q se refieren independientemente entre sí cada uno a un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5 y de forma particularmente preferente de 1 a 3 y

30 cada X_i se refiere a $i = 1$ a k, 1 a l, 1 a m y 1 a q pudiendo estar seleccionado independientemente entre sí del grupo CH_2-CH_2-O- , $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ y $-CHPh-CH_2-O-$, preferentemente del grupo CH_2-CH_2-O- , $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y -

ES 2 619 106 T3

CH (CH₃)-CH₂-O- y de forma particularmente preferente CH₂-CH₂-O-,
en la que Ph se refiere a fenilo y Vin a vinilo.

5 En las mismas alquilo C₁-C₁₈ sustituido dado el caso por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos representan por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, heptadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, preferentemente metilo, etilo o *n*-propilo, de forma muy particularmente preferente metilo o etilo.

10 Preferentemente, a este respecto se trata de (met)acrilatos de neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano o pentaeritritol etoxilado, propoxilado o de forma mixta etoxilado y propoxilado y en particular exclusivamente etoxilado de una a veinte veces y de forma particularmente preferente de tres a diez veces.

15 Son compuestos con capacidad de polimerización multifuncionales preferentes diacrilato de 1,2-propanodiol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de ditrimetilol y hexaacrilato de dipentaeritritol, acrilatos de poliésterpoliol, acrilatos de polieterol y triacrilato de trimetilolpropano alcoxilado de una a veinte veces, de forma particularmente preferente etoxilado de una a 20, glicerol propoxilado de una a 20 veces o pentaeritritol etoxilado y/o propoxilado de una a 20 veces.

Son compuestos con capacidad de polimerización multifuncionales muy particularmente preferentes triacrilato de trimetilolpropano y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado de una a 20 veces, triacrilato de glicerol propoxilado de una a 20 veces o tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado y/o propoxilado de una a 20 veces.

20 La composición de los (met)acrilatos de uretano (A) por norma general es la siguiente:

(a) 100 % en moles de funciones isocianato en la suma de (a1) y (a2),

(b) del 5 al 35 % en moles de funciones hidroxilo en la suma de (b1) y (b2) (en relación con las funciones isocianato en (a)), preferentemente del 15 al 35 % en moles,

25 (c) del 20 al 60 % en moles de funciones hidroxilo (en relación con las funciones isocianato en (a)), preferentemente del 30 al 50 % en moles,

(d) del 10 al 30 % en moles de funciones hidroxilo (en relación con las funciones isocianato en (a)), preferentemente del 15 al 25 % en moles,

(e) del 40 al 80 % en moles de base (en relación con las funciones ácido en (d)), preferentemente del 55 al 80 % en moles,

30 (f) del 0 al 10 % en moles, preferentemente del 0 al 5 % en moles, de forma particularmente preferente del 0 % en moles de funciones hidroxilo (en relación con las funciones isocianato en (a)),

(g) del 0 al 10 % en moles, preferentemente del 0 al 5 % en moles de funciones hidroxilo (en relación con las funciones isocianato en (a)),

35 (h1) del 1 al 20 % en moles, preferentemente del 1 al 10 % en moles de funciones amino secundarias (en relación con las funciones isocianato en (a)),

(h2) del 1 al 20 % en moles, preferentemente del 1 al 10 % en moles de funciones amino primarias (en relación con las funciones isocianato en (a)),

40 con la condición de que la suma de los grupos reactivos frente a isocianato en los componentes (b), (c), (d), (f), (g), (h1) y (h2) da como resultado del 90 al 100 % en moles del grupo reactivo frente a isocianato, preferentemente del 95 al 100 % en moles y de forma particularmente preferente el 100 % en moles (en relación con las funciones isocianato en (a)).

A este respecto, la relación de (a1) a (a2) (en relación con la cantidad de los grupos isocianato contenidos en su interior) asciende de 4:1 a 1:4, preferentemente de 2:1 a 1:4, de forma particularmente preferente de 1:1 a 1:3 y de forma muy particularmente preferente de 1:2 a 1:3.

45 Puede ser razonable emplear el componente (a) que contiene los grupos isocianato, es decir, la suma de los componentes (a1) y (a2) en exceso, por ejemplo, hasta el 120 % en moles, preferentemente hasta el 115 % en moles, y de forma particularmente preferente hasta el 110 % en moles. Esto se prefiere en particular cuando al menos uno de los componentes empleados, en particular el componente higroscópico (b) contiene agua que reacciona con funciones isocianato en concurrencia con funciones hidroxilo.

50 El (met)acrilato de bajo peso molecular (B) está presente en una cantidad en peso de hasta 3 veces de (met)acrilato de uretano (A), preferentemente en una cantidad de 0,1 a 2 veces, de forma particularmente preferente en una

cantidad de 0,1 a 0,5 veces.

De acuerdo con la invención, para la preparación del (met)acrilato de uretano (A) de los componentes (a) a (h1) se disponen al menos los componentes (b) y (c) así como dado el caso (d) al menos en parte, preferentemente por completo y se añade a esta mezcla de los componentes dispuestos el isocianato (a).

- 5 Para esto se dispone preferentemente la mitad de la cantidad de partida planeada de componente (b), preferentemente al menos el 65 %, de forma particularmente preferente al menos el 75 % y en particular la cantidad completa.

10 Además se dispone preferentemente al menos la mitad de la cantidad de partida planeada de componente (c), preferentemente al menos el 65 %, de forma particularmente preferente al menos el 75 % y en particular la cantidad completa.

Se dispone preferentemente al menos la mitad de la cantidad de partida planeada de componente (d), preferentemente al menos el 65 %, de forma particularmente preferente al menos el 75 % y en particular la cantidad completa.

- 15 A esta mezcla de los componentes (b) y (c) así como dado el caso (d) se añade entonces el isocianato (a). Esto se puede realizar de forma continua, en varias porciones o en una adición.

Los componentes (a1) y (a2) se añaden preferentemente al menos en parte, preferentemente por completo al mismo tiempo para evitar en el poliuretano (A) que se produce dominios con una mayor parte de (a1) o (a2).

La mezcla de reacción entonces se hace reaccionar a temperaturas de 25 a 100 °C, preferentemente de 40 a 90 °C a lo largo de un período de tiempo de 3 a 20 horas, preferentemente de 5 a 12 horas con agitación o con bombeo.

- 20 Durante la reacción, la temperatura puede permanecer constante o aumentarse de forma continua o paso a paso.

Por norma general, el componente (h1) se añade cuando los componentes que se encuentran en la mezcla de reacción esencialmente han terminado de reaccionar, por ejemplo han terminado de reaccionar en al menos el 50, preferentemente al menos el 75 %.

- 25 Si está previsto un componente (h2) para la prolongación de cadena, el mismo preferentemente se añade cuando la mezcla de reacción haya quedado por debajo de un valor de NCO residual del 1 %. A continuación se deja reaccionar todavía durante al menos 15 minutos, preferentemente al menos 30 minutos y de forma particularmente preferente al menos 45 minutos a una temperatura de 40 a 80 °C.

30 La reacción se acelera preferentemente mediante adición de un catalizador adecuado. Tales catalizadores se conocen por la bibliografía, por ejemplo por G. Oertel (Hrsg.), Polyurethane, 3ª edición 1993, Carl Hanser Verlag, Múnich - Viena, páginas 104 a 110, capítulo 3.4.1. "Katalysatoren", se prefieren aminas orgánicas, en particular aminas terciarias alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, ácidos de Brønsted y/o compuestos organometálicos de ácido de Lewis, se prefieren en particular compuestos organometálicos de ácido de Lewis. A este respecto se trata preferentemente de compuestos de metal orgánicos de ácido de Lewis para los que se consideran por ejemplo compuestos de estaño tales como por ejemplo sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de estaño (II), dioctato de estaño (II), bis(etilhexanoato) de estaño (II) y dilaurato de estaño (II) y las sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de dimetilestaño, diacetato de dibutilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y diacetato de dioctilestaño. Además se pueden emplear sales de cinc (II) tales como por ejemplo dioctoato de cinc (II).

- 40 También son posibles complejos de metal tales como acetilacetatos de hierro, titanio, aluminio, circonio, manganeso, níquel, cinc y cobalto.

Otros catalizadores de metal se describen por Blank *et al.* en Progress in Organic Coatings, 1999, volumen 35, páginas 19-29.

- 45 Como alternativas sin estaño y cinc se emplean entre otros compuestos de circonio, bismuto, titanio y aluminio. Estos son por ejemplo tetraacetilacetato de circonio (por ejemplo, K-KAT® 4205 de la empresa King Industries), dionato de circonio (por ejemplo, K-KAT® XC-9213; XC-A 209 y XC-6212 de la empresa King Industries); dionato de aluminio (por ejemplo, K-KAT® 5218 de la empresa King Industries).

50 A este respecto, como compuestos de cinc y bismuto se consideran aquellos en los que se emplean los siguientes aniones: F⁻, Cl⁻, ClO⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, Br⁻, J⁻, JO₃⁻, CN⁻, OCN⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, S²⁻, SH⁻, HSO₃⁻, SO₃²⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, S₂O₂²⁻, S₂O₄²⁻, S₂O₅²⁻, S₂O₆²⁻, S₂O₇²⁻, S₂O₈²⁻, H₂PO₂⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻, P₂O₇⁴⁻, (OC_nH_{2n+1})⁻, (C_nH_{2n-1}O₂)⁻, (C_nH_{2n-3}O₂)⁻ así como (C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻, refiriéndose n a los números 1 a 20. A este respecto se prefieren los carboxilatos en los que el anión cumple las fórmulas (C_nH_{2n-1}O₂)⁻ así como (C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻ con n igual a 1 a 20. Las sales particularmente preferentes presentan como aniones monocarboxilatos de fórmula general (C_nH_{2n-1}O₂)⁻, refiriéndose n a los números 1 a 20. En este caso se han de mencionar en particular formiato, acetato, propionato,

hexanoato, neodecanoato y 2-etilhexanoato.

5 Entre los catalizadores de cinc se prefieren los carboxilatos de cinc, de forma particularmente preferente aquellos de carboxilatos que presentan al menos seis átomos de carbono, de forma muy particularmente preferente al menos ocho átomos de carbono, en particular diacetato de cinc (II) o dioctoato de cinc (II) o neodecanoato de cinc (II). Son catalizadores disponibles en el mercado por ejemplo Borchí® Kat 22 de Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania.

10 Entre los catalizadores de bismuto, se prefieren los carboxilatos de bismuto, de forma particularmente aquellos de carboxilatos que presentan al menos seis átomos de carbono, en particular octoatos, etilhexanoatos, neodecanoatos o pivalatos de bismuto, por ejemplo K-KAT 348, XC-B221; XC-C227, XC 8203 y XK-601 de King Industries, TIB KAT 716, 716LA, 716XLA, 718, 720, 789 de TIB Chemicals y aquellos de Shepherd Lausanne así como por ejemplo Borchí® Kat 24; 315; 320 de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania.

A este respecto se puede tratar también de mezclas de distintos metales tales como, por ejemplo, en Borchí® Kat 0245 de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania.

15 Entre los compuestos de titanio se prefieren los tetra-alcoholatos de titanio $Ti(OR)_4$, de forma particularmente preferente aquellos de alcoholes ROH con 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo metanol, etanol, *iso*-propanol, *n*-propanol, *n*-butanol, *iso*-butanol, *sec*-butanol, *terc*-butanol, *n*-hexanol, *n*-heptanol, *n*-octanol, se prefieren metanol, etanol, *iso*-propanol, *n*-propanol, *n*-butanol, *terc*-butanol, se prefieren en particular *iso*-propanol y *n*-butanol.

Estos catalizadores son adecuados para sistemas basados en disolvente, en agua y/o bloqueados.

Los catalizadores de molibdeno, wolframio y vanadio se describen en particular para la reacción de poliisocianatos bloqueados en los documentos WO 2004/076519 y WO 2004/076520.

20 Los compuestos de metal orgánicos de ácido de Lewis preferentes son diacetato de dimetilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dioctoato de cinc (II), acetilacetato de circonio, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de circonio así como 2-etilhexanoato de bismuto.

25 Sin embargo se prefieren en particular dilaurato de dibutilestaño, neodecanoato de bismuto y 2-etilhexanoato de bismuto, son muy particularmente preferentes neodecanoato de bismuto y 2-etilhexanoato de bismuto.

Es posible reforzar el efecto de los catalizadores adicionalmente mediante la presencia de ácidos, por ejemplo por ácidos con un valor de pKa de <2,5, tal como se describe en el documento EP 2316867 A1 o con un valor de pKa entre 2,8 y 4,5, tal como se describe en el documento WO 04/029121 A1. Se prefiere el uso de ácidos con un valor de pKa de no más de 4,8, de forma particularmente preferente no más de 2,5.

30 También es concebible llevar a cabo la reacción sin catalizador, sin embargo, en este caso la mezcla de reacción se debe exponer a mayores temperaturas y/o tiempos de reacción más largos.

Para evitar una polimerización indeseada de los grupos (met)acrilato durante la reacción se pueden añadir inhibidores de polimerización. Tales inhibidores están descritos por ejemplo en el documento WO 03/035596 página 5, línea 35 a página 10, línea 4, a lo que se hace referencia por la presente en el marco de la presente divulgación.

35 Una forma de realización preferente de la presente invención puede representar emplear inhibidores de polimerización que se pueden incorporar, es decir, aquellos que contienen un grupo -OH o -NH₂, es decir, un grupo reactivo frente a isocianato. Un ejemplo preferente de esto es 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-*N*-óxido.

La reacción se puede considerar finalizada cuando el valor de NCO ha alcanzado el valor de conversión teórico de al menos el 95%, preferentemente al menos el 97% y de forma particularmente preferente al menos el 98%.

40 En caso de que estén presentes todavía grupos isocianato que no han reaccionado, se puede completar la reacción mediante conversión con el monoalcohol (f) en las condiciones de reacción anteriores.

La mezcla de reacción se dispersó diluyendo en agua después de la preparación.

A este respecto, la mayoría de las veces se ajusta un contenido de sólidos del 35 al 45%, pero el mismo puede ascender también hasta el 60 %.

45 El tamaño de partícula medio en la dispersión asciende por norma general 10 a 150 nm, preferentemente 15 a 120 nm, de forma particularmente preferente 20 a 100 nm, de forma muy particularmente preferente 20 a 90 nm.

La reacción se puede realizar preferentemente en presencia del (met)acrilato de bajo peso molecular (B) que hace de disolvente tanto para los componentes individuales como para el (met)acrilato de uretano (A) y que también posteriormente en la aplicación es parte de la masa de revestimiento.

50

Para esto, toda la cantidad del compuesto (B) se puede disponer ya al comienzo de la reacción o añadirse en el transcurso de la reacción. Pero también puede ser razonable añadir una parte del (met)acrilato de bajo peso molecular (B) no hasta la finalización de la reacción para continuar diluyendo el (met)acrilato de uretano (A).

5 Preferentemente se emplean del 30 al 100 % del (met)acrilato de bajo peso molecular (B) empleado en total ya en la reacción, de forma particularmente preferente del 50 al 100%, de forma muy particularmente preferente del 70 al 100 % y en particular del 100 %. El resto se puede añadir entonces después de la finalización de la reacción.

El (met)acrilato de uretano (A) obtenido después de la conducción de reacción de acuerdo con la invención, opcionalmente disuelto en (met)acrilato de bajo peso molecular (B), ventajosamente se puede emplear como o en masas de revestimiento curables por radiación.

10 La cantidad (met)acrilato de uretano (A) debería estar medida de tal manera que también se dispersa el (met)acrilato de bajo peso molecular (B) contenido en la mezcla.

Estas masas de revestimiento pueden contener otros constituyentes:

15 no siempre que el curado de las masas de revestimiento se realice no con haces de electrones sino mediante radiación UV, preferentemente está contenido al menos un fotoiniciador que puede iniciar la polimerización de dobles enlaces etilénicamente insaturados.

Los fotoiniciadores pueden ser por ejemplo fotoiniciadores conocidos por el experto en la materia, por ejemplo aquellos mencionados en "Advances in Polymer Science", volumen 14, Springer Berlin 1974 o en K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, volumen 3; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, Londres.

20 Se consideran por ejemplo óxidos de mono- o bisacilfosfina tal como están descritos por ejemplo en los documentos EP-A 7508, EP-A 57 474, DE-A 196 18 720, EP-A 495 751 o EP-A 615 980, por ejemplo óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Lucirin® TPO de BASF AG), fosfinato de etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilo (Lucirin® TPO L de BASF AG), óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (Irgacure® 819 de la empresa Ciba Spezialitätchemie), benzofenona, hidroxiacetofenona, ácido fenilglioxílico y sus derivados o mezclas de estos
25 fotoiniciadores. Como ejemplos se mencionan benzofenona, acetofenona, acetonaftoquinona, metiletilcetona, valerofenona, hexanofenona, α -fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, 4-morfolinodesoxibenzoina, p-diacetilbenceno, 4-aminobenzofenona, 4'-metoxiacetofenona, β -metilantraquinona, *terc*-butilantraquinona, éster de ácido antraquinona carbonílico, benzaldehído, α -tetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 10-tioxantona, 3-acetilfenantreno, 3-acetilindol, 9-fluorenona, 1-indanona, 1,3, 30 4-triacetilbenceno, tioxanten-9-ona, xanten-9-ona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2,4-di-*iso*-propiltioxantona, 2,4-diclorotioxantona, benzoína, éter de benzoína-iso-butilo, cloroxantenona, éter de benzoína-tetrahidropiraniolo, éter de metilo de benzoína, éter de etilo de benzoína, éter de butilo de benzoína, éter de isopropilo de benzoína, éter de metilo de 7-H-benzoína, benz[de]antracén-7-ona, 1-naftaldehído, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-clorobenzofenona, cetona de Michler, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-di-
35 etoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloroacetofenona, 1-hidroxiacetofenona, acetofenondimetilcetal, o-metoxibenzofenona, trifenilfosfina, tri-*o*-tolilfosfina, benz[a]antracén-7,12-diona, 2,2-dietoxiacetofenona, bencil cetales tales como bencil dimetil cetal, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, antraquinona tales como 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-*terc*-butilantraquinona, 1-cloro-antraquinona, 2-amilantraquinona y 2,3-
40 butanodiona.

También son adecuados fotoiniciadores que no amarillean o que amarillean poco del tipo éster de ácido fenilglioxílico tal como se describe en el documento DEA 198 26 712, DE-A 199 13 353 o WO 98/33761.

45 Como fotoiniciadores son concebibles así mismo fotoiniciadores poliméricos tales como por ejemplo el diéster de carboximetoxibenzofenona con politetrametilenglicoles de diferente peso molecular, preferentemente de 200 a 250 g/mol (CAS 515136-48-8) así como CAS 1246194-73-9, CAS 813452-37-8, CAS 71512-90-8, CAS 886463-10-1 u otros derivados de benzofenona poliméricos tal como están disponibles en el mercado por ejemplo con el nombre comercial Omnipol® BP de la empresa Rahn AG, Suiza.

50 En una forma de realización preferente se emplean como fotoiniciadores compuestos de silsesquioxano con al menos un grupo de efecto iniciador tal como están descritos en el documento WO 2010/063612 A1, allí en particular de la página 2, línea 21 a la página 43, línea 9, lo que de este modo por referencia es parte de la presente divulgación, preferentemente de la página 2, línea 21 a la página 30, línea 5 así como los compuestos descritos en los ejemplos del documento WO 2010/063612 A1.

55 Las mezclas típicas comprenden por ejemplo 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-2-ona y 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, benzofenona y 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, 2,4,6-trimetilbenzofenona y 4-metilbenzofenona o 2,4,6-trimetilbenzofenona y 4-metilbenzofenona y óxido de 2,4,6-

trimetilbenzoildifenilfosfina.

Entre estos fotoiniciadores se prefieren óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, fosfinato de etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilo, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, benzofenona, 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona.

- 5 Las masas de revestimiento contienen los fotoiniciadores preferentemente en una cantidad del 0,05 al 10% en peso, de forma particularmente preferente del 0,1 al 8% en peso, en particular del 0,2 al 5% en peso, en relación con la cantidad total del (met)acrilato de uretano (A).

Las masas de revestimiento pueden contener otros aditivos habituales de barnices tales como agentes de nivelado, antiespumantes, absorbedores UV, colorantes, pigmentos y/o cargas.

- 10 Las cargas adecuadas comprenden silicatos, por ejemplo silicatos que se pueden obtener mediante hidrólisis de tetracloruro de silicio tales como Aerosil® de la empresa Degussa, tierra de diatomeas, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio, carbonatos de calcio, etc. Los estabilizantes adecuados comprenden absorbedores UV típicos tales como oxanilidas, triazinas y benzotriazol (el último disponible como marca de Tinuvin® de la Ciba-Spezialitätenchemie) y benzofenonas. Los mismos se pueden emplear en solitario o junto con captadores de radicales adecuados, por ejemplo, aminas estéricamente impedidas tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-*tert*-butilpiperidina o sus derivados, por ejemplo, sebacinato de bis (2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidilo). Los estabilizantes se emplean habitualmente en cantidades del 0,1 al 5,0% en peso en relación con los componentes "sólidos" contenidos en la preparación.

- 20 Las dispersiones de acuerdo con la invención son adecuadas en particular como masa de revestimiento o en masas de revestimiento, de forma particularmente preferente para revestir sustratos tales como madera, papel, materiales textiles, cuero, no tejido, superficies de plástico, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales tales como ladrillos de moldeo de cemento y placas de fibrocemento y en particular de metales o metales revestidos.

- 25 De forma particularmente ventajosa, las dispersiones de acuerdo con la invención se pueden emplear para el revestimiento de madera y materiales de derivados de la madera y sustratos que contienen madera tales como placas de fibras. Sería concebible también en el revestimiento de sustratos que contienen fibras de celulosa tales como por ejemplo papel, cartulina o cartón. Las dispersiones son muy particularmente preferentes adecuadas para el revestimiento de roble, abeto rojo, pino, haya, arce, nogal, macore, castaño, plátano, acacia falsa, fresno, abedul, pino y olmo, así como corcho.

- 30 El revestimiento de los sustratos se realiza según procedimientos habituales conocidos por el experto en la materia, aplicándose al menos una masa de revestimiento sobre el sustrato que se va a revestir con el espesor deseado y retirando los constituyentes volátiles de las masas de revestimiento. Este procedimiento se puede repetir una o varias veces en caso deseado. La aplicación sobre el sustrato se puede realizar de forma conocida, por ejemplo mediante pulverización, aplicación con espátula, aplicación con rasqueta, cepillado, rodillos, cilindros o moldeo. Por norma general, el espesor del revestimiento se encuentra en un intervalo de aproximadamente 3 a 400 g/m², preferentemente de 10 a 200 g/m² y de forma particularmente preferente de 10 a 80 g/m².

- 35 Dado el caso, cuando se aplican varias capas unas sobre otras del agente de revestimiento se puede realizar después de cada procedimiento de revestimiento un curado por radiación y un pulido intermedio.

- 40 El curado por radiación se realiza mediante la acción de radiación rica en energía, es decir, radiación UV o luz diurna, preferentemente luz con una longitud de onda de 250 a 600 nm o mediante irradiación con electrones ricos en energía (radiación de electrones; de 150 a 300 keV). Como fuentes de radiación sirven, por ejemplo, lámparas de vapor de mercurio de alta presión, láseres, luces pulsadas (luz de parpadeo), lámparas halógenas o radiadores excimer. La dosis de radiación habitualmente suficiente para la reticulación en el curado con UV se encuentra en el intervalo de 80 a 3000 mJ/cm². Se prefieren radiadores de baja presión de mercurio, radiadores de presión media con radiadores de alta presión que pueden estar dopados opcionalmente con galio o hierro así como además radiadores LED.

- 45 La irradiación se puede llevar a cabo dado el caso también con exclusión de oxígeno, por ejemplo, en atmósfera de gas inerte. Como gases inertes son adecuados preferentemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono y gases de combustión. Además, la irradiación se puede realizar al cubrirse la masa de revestimiento por medios transparentes. Son medios transparentes, por ejemplo, láminas de plástico, vidrio o líquidos, por ejemplo agua. Es particularmente preferente una irradiación de tal manera como se describe en el documento DE-A1 199 57 900.

- 50 En un procedimiento preferente, el curado se realiza de forma continua al hacer pasar el sustrato tratado con la masa de revestimiento con una velocidad constante al lado de una fuente de radiación. Para esto es necesario que la velocidad de curado de la masa de revestimiento sea suficientemente alta.

- 55 Esta diferente evolución en el tiempo del curado se puede aprovechar en particular cuando al revestimiento del objeto le sigue todavía una etapa de procesamiento en el que la superficie de la película se pone en contacto directo con otro objeto o se mecaniza mecánicamente.

La ventaja de las masas de revestimiento radica en que los sustratos de madera revestidos muestran una buena transparencia en húmedo y un buen realce. Al mismo tiempo, en el caso de secado a temperatura elevada se puede obtener una superficie muy lisa. Las películas presentan una buena carga de transferencia óptica. La invención se explica con más detalle mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

5 Ejemplos

Ejemplo comparativo 1:

En un reactor de agitación se dispusieron 34 partes de acrilato de 2-hidroxi-etilo; 73 partes de Lupraphen® VP 9184 (poliésterdiol estructurado a partir de ácido adípico, ácido isoftálico y hexanodiol con un número de OH de 112 mg KOH/g); 294 partes de Laromer® LR 8986 (epoxi acrilato con un número de OH medio de 214 mg KOH/g y una densidad de dobles enlaces de 3,8 mol/kg); 28 partes de ácido dimetilolpropiónico; 24 partes de 1,4-butanodiol; 35 partes de Pluriol® A500E (polietilenglicol monofuncional terminado con metilo con un número de OH de 110 mg KOH/g); 188 partes de Basonat® I (isoforonadiisocianato con un peso de equivalentes de NCO de 111 g/mol); 66 partes de Basonat® HI 100 (poliisocianato basado en hexametilendiisocianato con una funcionalidad media de 3 y un peso de equivalentes de NCO de 190 g/mol, 25 partes de HDI (hexametilendiisocianato con un peso de equivalentes de NCO de 84 g/mol), 0,4 partes de 2,6-di-t-butil-p-Kresol; 0,2 partes de 4-hidroxi-tempo y 135 partes de acetona y se añadieron a temperatura ambiente 0,5 partes de BorchKat® 24 (carboxilato de bismuto). Se calentó a 80 °C y se dejó reaccionar a 80 °C durante 8 horas. El valor de NCO ascendió al 0,65% antes de que se hubiera diluido en la mezcla de reacción con 200 partes de acetona. Se añadieron 17 partes de trietilamina. A lo largo de 30 min se rellenó con 1200 partes de agua VE (agua completamente desalinizada) y se destiló la acetona al vacío. Se ajustó el contenido de sólidos de la dispersión al 41%. La viscosidad de la dispersión ligeramente azulada ascendió a 26 mPas con un tamaño de partícula medio de 92 nm.

Ejemplo comparativo 2:

Se procedió como en el ejemplo comparativo 1, sin embargo, el valor de NCO resultante del 0,57 % se detuvo después de la dilución con acetona con 5 partes de dibutilamina y 7,5 partes de isoforonadiamina. Después de la neutralización con 17 partes de trietilamina se rellenó con 1200 partes de agua VE y se destiló la acetona al vacío. Se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos del 39,1 %, una viscosidad de 72 mPas y un tamaño de partícula medio de 89 nm.

Ejemplo comparativo 3:

En un matraz de 2 l, que estaba provisto de refrigerador de reflujo, agitador, embudo de goteo y termómetro, se dispusieron 427,1 g de una mezcla 45:55 (p/p) de trimetilolpropano completamente acrilado, en cada caso como media estadística etoxilado 3,2 veces y diacrilato de bisfenol A, 10,6 g de etilenglicol, 50,2 g de ácido dimetilolpropiónico, 0,149 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxilo, 0,373 g de difenileno y 222,9 g de acetona a 60 °C y se calentaron a reflujo. Como catalizador se añadieron a la capa previa bien entremezclada 0,72 g de BorchKat® 24 (carboxilato de bismuto, OMG Borchers GmbH, Langenfeld). A esta mezcla se añadieron gota a gota a de 60 a 70 °C al mismo tiempo por porciones 101,7 g de isoforonadiisocianato y 126,5 g de hexametilendiisocianato en el intervalo de 60 minutos. A temperaturas de reflujo se agitó la mezcla de reacción hasta que el valor de NCO de la mezcla de reacción ascendió a 0,42 % y se añadieron otros 179 g de acetona. Después se enfrió a 40 °C y se neutralizó con 102 g de solución de hidróxido sódico al 10 %. Después del enfriamiento a temperatura ambiente se puso la solución de poliuretano con intensa agitación en 800 g de agua, produciéndose espontáneamente una dispersión. La acetona entonces se retiró mediante destilación al vacío a 40 °C y finalmente la dispersión se ajustó mediante dilución con 300 g de agua hasta el contenido deseado de sólidos. El contenido de sólidos ascendió al 41 %. El tamaño de partícula ascendió a 73 nm, la viscosidad ascendió a 57 mPas y el valor de pH a 7,9.

Preparación de una dispersión de poliuretano acrilato de acuerdo con la invención

45 Ejemplo 1:

Se procedió como en el ejemplo comparativo 1, sin embargo, el valor de NCO resultante de 0,63 % se detuvo después de la dilución con acetona con 36 partes de ditridecilamina y 7,5 partes de isoforonadiamina. Después de la neutralización con 17 partes de trietilamina, relleno con 1250 partes de agua VE y destilación de la acetona al vacío se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos del 39,5 %, una viscosidad de 58 mPas y un tamaño de partícula medio de 99 nm.

Ejemplo 2:

Se procedió como en el ejemplo comparativo 1, sin embargo, el valor de NCO resultante de 0,56 % se detuvo después de la dilución con acetona con 14 partes de ditridecilamina y 7 partes de isoforonadiamina. Después de la neutralización con 17 partes de trietilamina, relleno con 1200 partes de agua VE y destilación de la acetona al vacío se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos del 39,9 %, una viscosidad de 440 mPas y un tamaño de partícula medio de 54 nm.

Ejemplo 3:

Se procedió como en el ejemplo comparativo 1, sin embargo, el valor de NCO resultante de 0,59 % se detuvo después de la dilución con acetona con 14 partes de ditridecilamina y 8 partes de isoforonadiamina. Después de la neutralización con 55 partes de una solución de hidróxido sódico al 1 %, relleno con 1200 partes de agua VE y destilación de la acetona al vacío se obtuvo una dispersión con un contenido de sólidos del 39,9 %, una viscosidad de 92 mPas y un tamaño de partícula medio de 75 nm.

Producción de películas

Las dispersiones o soluciones de los ejemplos 1 a 7 así como los ejemplos comparativos 1 a 3 se mezclaron con el 4 % en peso del fotoiniciador Irgacure® 500 (mezcla del 50 % en peso de 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona y el 50 % en peso de benzofenona, BASF SE antes Ciba Spezialitätenchemie) y se aplicaron mediante una rasqueta de caja de 200 µm sobre un sustrato de madera prepulido.

Se aireó durante 15 minutos a temperatura ambiente y durante 30 minutos a 60 °C en el aire de convección forzada y se irradió en una instalación IST UV sobre una cinta transportadora con 10 m/min con 2 lámparas UV (120 W/cm, lámparas de presión media de mercurio). A continuación se realizó un pulido intermedio (grano de 160) y se revistió de nuevo (tal como anteriormente), se secó y se curó con UV. Las películas estaban completamente endurecidas (ensayo de uña) y mostraron una baja amortiguación de péndulo.

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Contenido de sólidos 1)	41% en peso	39,1% en peso	41,0% en peso
Viscosidad 2)	26 mPas	72 mPas	57 mPas
Valor de pH	7,7	7,6	7,9
Aspecto	Lechoso, blanco	Lechoso, blanco	translúcido
Tamaño de partícula 3)	92 nm	89 nm	73 nm
Aparición de temperatura de transición vítrea 4)	-9,6 °C (ligeramente pegajoso -3)	-2,9 °C (pegajoso -4)	(pegajoso mínimo -1)
Parada de temperatura de transición vítrea 4)	19,4 °C	27,3 °C	n.d.*
Rugosidad después del atemperado; R _a /R _q 5)	406 nm/547 nm piel de naranja muy intensa	529 nm/682 nm piel de naranja muy intensa	174 nm/303 nm buena formación de película/superficie lisa
Realce 6)	0	1,5	4
Dureza del péndulo después de curado con UV 7)	114	104	120
Dureza de péndulo antes de curado con UV 7)	0	2	6
Apariencia 8)	2	3	3
Ensayo químico	4,9	n.d.*	5,0

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Contenido de sólidos 1)	39,5% en peso	39,9% en peso	39,9% en peso
Viscosidad 2)	58 mPas	440 mPas	92 mPas
Valor de pH	7,9	8,0	7,8
Aspecto	Lechoso, blanco	translúcido - transparente	translúcido
Tamaño de partícula 3)	99 nm	54 nm	75 nm
Aparición de temperatura de transición vítrea 4)	-9,7 °C (pegajoso 4)	-6,3 °C (pegajoso mínimo/débil 1-2)	-1,2°C (pegajoso mínimo/débil 1-2)
Parada de temperatura de transición vítrea 4)	19,3 °C	22,9 °C	28,8 °C

(continuación)

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Rugosidad después del atemperado; R_a/R_q 5)	213 nm/320 nm estructura muy ligera	381 nm/528 nm estructura ligera	246 nm/331 nm estructural muy ligera/superficie prácticamente lisa
Realce 6)	1,5	1,5	1,5-2,0
Dureza del péndulo después de curado con UV 7)	99	115	124
Dureza de péndulo antes de curado con UV 7)	0	0	2
Apariencia 8)	1	1	1
Ensayo químico	n.d.*	5,0	5,0

- 1) Según norma DIN EN ISO 3251 (1 g a 125 °C).
- 2) Viscosímetro rotacional 23 °C a 50 s⁻¹; [mPas].
- 5 3) Tamaño de partícula medio Malvern® Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, R. U.
- 4) Temperatura de transición vítrea del aglutinante puro medida con un Netz-sch DSC 204 F1 con controlador CC 200 F1, intervalo de temperatura de -20 a 150 °C con velocidad de calentamiento de 20 K/min.
- 5) Medición de la rugosidad superficial (interferometría de luz blanca).
- 10 6) Aplicación de película sobre haya, valoración visual por notas, nota 1 = mejor resultado, nota 4 = peor resultado. Como referencia sirvió una formulación UV al 40 % a base de una dispersión de poliuretanoacrilato (Laromer® LR 8949) con realce: Nota 1).
- 7) Dureza del péndulo según König DIN 53157 [vibraciones] antes o después de curado con UV, antes de UV: después de 24 h a TA; después de UV: después de 24 h a TA y posterior curado con una instalación IST UV sobre una cinta transportadora con 10 m/min con 2 lámparas UV (120 W/cm, lámparas de presión media de mercurio) - 2 ciclos.
- 15 8) Transparencia óptica y apariencia del barniz sobre haya (valoración visual por notas, nota 1 = mejor resultado, nota 4 = peor resultado).
- 9) Resistencia a agentes químicos según DIN EN 12720. Se determinaron: agua (24 h), café (16 h, 6 h, 1 h), etanol al 48 % en agua (6 h, 1 h), aceite de parafina (24 h). Nota 5 = mejor resultado, nota 1 = peor resultado; se indica el valor medio de los en cada caso 7 valores de medición.
- 20 10) Pegajosidad/ensayo de algodón:
la dispersión se aplica en húmedo con 200 µm y se calienta durante 20 minutos a 60 °C. Después del enfriamiento, airear durante aproximadamente 15 minutos a temperatura ambiente y finalmente pasar ligeramente con al algodón sobre la película y valorar.
- 25 Valoración:
5 = muy intensamente pegajoso, nada de amortiguación de péndulo
4 = se adhiere/bloquea en el aparato de medición de amortiguación de péndulo
3 = se pega ligeramente
2 = débil
30 1 = mínimo
0 = no pegajoso
- *n. d. = no determinado

REIVINDICACIONES

1. (Met)acrilatos de uretano (A), estructurados esencialmente a partir de

(a) al menos un di- y/o poliisocianato (ciclo)alifático,

(b1) al menos un diol (ciclo)alifático con una masa molar de menos de 700 g/mol,

(b2) al menos un poliéster diol con una masa molar promedio en peso M_w de 700 a 2000 y preferentemente un índice de ácido de acuerdo con la norma DIN 53240 de no más de 20 mg KOH/g,

(c) al menos un compuesto (c) con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo insaturado polimerizable por radicales,

(d) al menos un compuesto que presenta al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo ácido,

(e) al menos una base para una neutralización al menos parcial de los grupos ácido del componente (d), que no es igual a los componentes (h1) y (h2),

(f) opcionalmente al menos un monoalcohol que presenta exactamente una función hidroxilo,

(g) opcionalmente al menos un poli(alcohol de éter) de poli(óxido de alquileo) monofuncional,

(h1) al menos una amina sustituida con uno o dos restos hidrocarburo en la que los restos hidrocarburo presentan en conjunto al menos 12 átomos de carbono, así como

(h2) opcionalmente al menos un compuesto con al menos dos grupos amino primarios y/o secundarios.

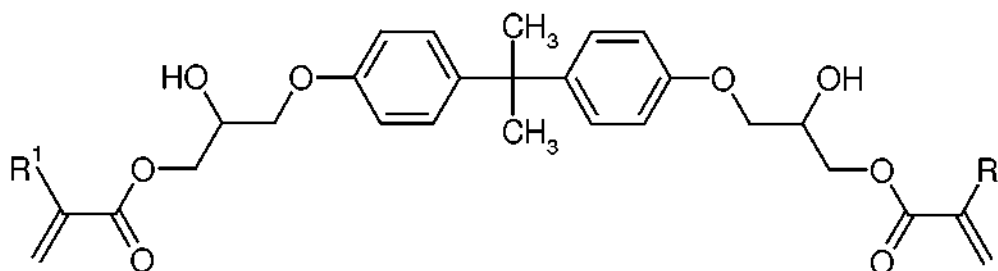
2. (Met)acrilatos de uretano de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** en el caso del componente (a) se trata de una mezcla de un di- y/o un poliisocianato alifático (a1) y un di- y/o un poliisocianato cicloalifático (a2).

3. (Met)acrilatos de uretano de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados porque** el componente (b1) está seleccionado del grupo compuesto por etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,2-etanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol), 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y dietilenglicol.

4. (Met)acrilatos de uretano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** en el caso del componente (b2) se trata de un poliéster diol que está estructurado al menos en parte a partir de constituyentes de diol alifáticos y/o de ácido dicarboxílico.

5. (Met)acrilatos de uretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados porque** el componente (c) está seleccionado del grupo compuesto por acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2- o 3-hidroxi-propilo y monoacrilato de 1,4-butanodiol, 1,2- o 1,3-diacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de ditrimetilolpropano y pentaacrilato de dipentaeritritol.

6. (Met)acrilatos de uretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados porque** en el caso del compuesto (c) se trata de un epoxi(met)acrilato de fórmula



en la que

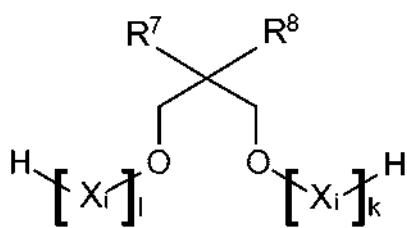
R^1 representa hidrógeno o metilo, preferentemente hidrógeno.

7. (Met)acrilatos de uretano de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** el componente d) está seleccionado del grupo compuesto por ácido dimetilolpropiónico y ácido dimetilolbutírico.

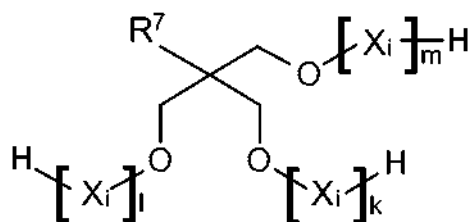
8. (Met)acrilatos de uretano de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** los dos restos alquilo en el compuesto (h1) comprenden en cada caso independientemente entre sí al menos seis átomos de carbono.

9. Masa de revestimiento que contiene al menos un (met)acrilato de uretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 y adicionalmente al menos un (met)acrilato (B) que presenta al menos dos funciones (met)acrilato y un peso molecular medio de hasta 1000 g/mol.

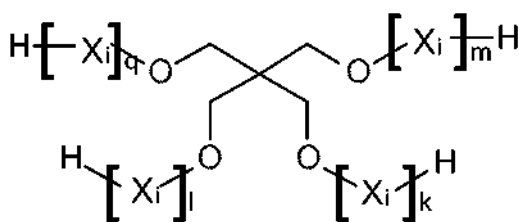
10. Masa de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizada porque** en el caso del (met)acrilato (B) se trata de un (met)acrilato de compuestos de fórmulas (VIIIa) a (VIIId)



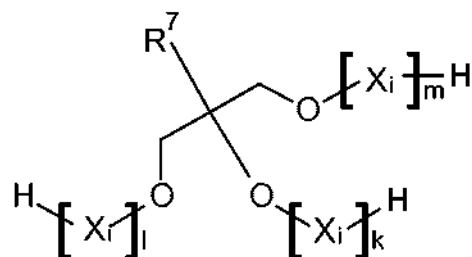
(VIIIa)



(VIIIb)



(VIIIc)



(VIIId)

en las que

R⁷ y R⁸ representan independientemente entre sí hidrógeno o dado el caso alquilo C₁-C₁₈ sustituido con arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos,

5 k, l, m, q representan independientemente entre sí cada uno un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5 y de forma particularmente preferente de 1 a 3 y

cada X_i representa i = 1 a k, 1 a l, 1 a m y 1 a q pudiendo estar seleccionado independientemente entre sí del grupo de CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CHVin-O-, -CHVin-CH₂-O-, -CH₂-CHPh-O- y -CHPh-CH₂-O-, preferentemente del grupo de CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- y -CH(CH₃)-CH₂-O- y de forma particularmente preferente CH₂-CH₂-O-,

10

en donde Ph representa fenilo y Vin representa vinilo.

11. Sustrato revestido con un (met)acrilato de uretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 o una masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 o 10.

15

12. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** se trata de roble, abeto rojo, pino, haya, arce, castaño, plátano, acacia falsa, fresno, abedul, pino piñonero, olmo, nogal o macore revestidos.

13. Procedimiento para el revestimiento de sustratos, **caracterizado porque** se aplica un (met)acrilato de uretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 o una masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 o 10 sobre un sustrato, a continuación se seca y se cura por radiación.

20

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** en el caso del sustrato se trata de roble, abeto rojo, pino, haya, arce, castaño, plátano, acacia falsa, fresno, abedul, pino piñonero, olmo, nogal o macore revestidos.

15. Uso de (met)acrilatos de uretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 como masa de revestimiento o masas de revestimiento.

25

16. Uso de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado porque** con la masa de revestimiento se reviste madera, papel, material textil, cuero, material no tejido, superficies de plástico, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, metales, metales revestidos, papel, cartulina o cartón.

17. Uso de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado porque** con la masa de revestimiento se reviste roble, abeto rojo, pino, haya, arce, castaño, plátano, acacia falsa, fresno, abedul, pino piñonero, olmo, nogal, macore o corcho revestidos.