

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 267**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/67** (2006.01)

**C08G 18/81** (2006.01)

**C08G 18/22** (2006.01)

**C09D 175/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2014** **E 14190673 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017** **EP 3015485**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de uretano(met)acrilatos curables por radiación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.09.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROLLER, SEBASTIAN;  
HAAF-KLEINHUBBERT, CHRISTINA y  
BIEHLER, MANFRED**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 633 267 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la fabricación de uretano(met)acrilatos curables por radiación

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de uretano(met)acrilatos curables por radiación, los uretano(met)acrilatos obtenibles mediante este procedimiento y su uso.

Estado de la técnica

Los compuestos curables por radiación encuentran creciente uso como sistemas de recubrimiento de diferentes sustratos.

10 El documento EP-B-1,576,027 describe un procedimiento de esencialmente 3 etapas para la fabricación de uretano(met)acrilatos curables por radiación. Al respecto, son obligatorias las etapas (a), (k) y (1) descritas en ese documento.

Descripción de la invención

15 Fue objetivo de la presente invención, poner a disposición uretano-(met)acrilatos de un componente curables por radiación, que se distinguieran por buen valor respecto a la resistencia a la abrasión, viscoplasticidad y resistencia química. En particular deberían mejorar los parámetros de resistencia a la abrasión y estabilidad al almacenamiento, en comparación con los correspondientes a los sistemas conocidos del estado de la técnica.

Son objetivo de la invención uretano(met)acrilatos curables por radiación, que son obtenibles mediante la ejecución de las siguientes etapas:

20 (r1) reacción parcial de un poliol (A) alcoxlado con ácido (met)acrílico (B) en presencia de por lo menos un catalizador (C) de esterificación y por lo menos un inhibidor (D) de polimerización así como dado el caso un solvente (E) que forma con agua un azeótropo,

(o1) dado el caso eliminación de la mezcla de reacción de al menos una parte del agua que se forma en r1), en la que o1) puede ocurrir durante y/o después de r1),

(o2) dado el caso neutralización de la mezcla de reacción,

25 (o3) en caso de que se haya usado un solvente (E), dado el caso eliminación de este solvente mediante destilación y/o

(o4) arrastre con un gas inerte bajo las condiciones de reacción,

(r2) reacción de la mezcla de reacción obtenida después de la última de las etapas de reacción precedentes, con un compuesto (G) que exhibe por lo menos dos grupos epóxido, dado el caso en presencia de un catalizador (H) y

30 (r3) reacción de la mezcla de reacción de (r2) con por lo menos un poliisocianato (J) y por lo menos un hidroxialquil(met)acrilato (K) y dado el caso por lo menos otro(s) uno o varios compuestos (M) que tiene grupos reactivos frente a isocianato, en presencia de un catalizador (L),

con la condición de que el catalizador (L) usado en la etapa (r3) sea un catalizador que contiene bismuto.

35 Con motivo de la claridad se establece lo siguiente: las etapas indicadas (r1), (r2) y (r3) son las tres etapas centrales de la fabricación de los uretano(met)acrilatos curables por radiación de acuerdo con la invención, en las que en cada caso son reacciones químicas.

Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la fabricación de uretano(met)acrilatos curables por radiación, que son obtenibles mediante la ejecución de las siguientes etapas:

40 (r1) reacción parcial de un poliol (A) alcoxlado con ácido (met)acrílico (B) en presencia por lo menos un catalizador (C) de esterificación y por lo menos un inhibidor (D) de polimerización así como dado el caso un solvente (E) que forma con agua un azeótropo,

(o1) dado el caso eliminación de la mezcla de reacción de al menos una parte del agua que se forma en r1), en la que o1) puede ocurrir durante y/o después de r1),

(o2) dado el caso neutralización de la mezcla de reacción,

(o3) en caso de que se haya usado un solvente (E), dado el caso eliminación de este solvente mediante destilación y/o

(o4) arrastre con un gas inerte bajo las condiciones de reacción,

5 (r2) reacción de la mezcla de reacción obtenida después de la última de las etapas de reacción precedentes, con un compuesto (G) que exhibe por lo menos dos grupos epóxido, dado el caso en presencia de un catalizador (H) y

(r3) reacción de la mezcla de reacción de (r2) con por lo menos un poliisocianato (J) y por lo menos un hidroxialquil(met)acrilato (K) y dado el caso por lo menos otro(s) uno o varios compuestos (M) que tiene grupos reactivos frente a isocianato, en presencia de un catalizador (L),

con la condición de que el catalizador (L) usado en la etapa (r3) sea un catalizador que contiene bismuto.

10 De modo sorprendente, se ha mostrado que los uretanometacrilatos, que son obtenidos según el procedimiento de acuerdo con la invención usando el catalizador (L) especial en la etapa (r3), que es un catalizador que contiene bismuto, satisfacen de manera sobresaliente en todo aspecto el alcance de las tareas mencionadas anteriormente, y en comparación con los uretano(met)acrilatos, de acuerdo con la divulgación citada anteriormente del documento EP-B-1,576,027, exhiben una muy sustancialmente mejor resistencia a la abrasión y estabilidad al almacenamiento.

15 En la etapa (r1)

A continuación se explican detalles de la etapa (r1) de reacción. A ellos pertenecen por un lado observaciones a los componentes (A), (B), (C), (D) y (E) y por otro lado observaciones a las etapas opcionales (o1) (o2), (o3), (o4).

20 El concepto de ácido (met)acrílico o éster de ácido (met)acrílico representa en este documento ácido metacrílico y ácido acrílico o éster de ácido metacrílico y éster de ácido acrílico. De acuerdo con esta invención se prefiere ácido acrílico.

Los compuestos (A) son polioles alcoxilados. A continuación se dan mayores detalles sobre los polioles, que son base de los compuestos (A). Así mismo se dan datos de los compuestos (A).

25 Los polioles (A) alcoxilados que se van a usar de acuerdo con la invención son compuestos que exhiben por lo menos dos funciones hidroxilo (-OH) por molécula. En una forma de realización, los polioles (A) alcoxilados exhiben tres a diez, preferiblemente tres a seis, y en particular tres a cuatro funciones OH por molécula. De modo muy particular se prefieren los polioles (A) alcoxilados que exhiben tres funciones OH por molécula.

Los polioles que son base de los compuestos (A) pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, preferiblemente alifáticos o cicloalifáticos y de modo muy particular preferiblemente alifáticos, de cadena recta o ramificada y dado el caso sustituidos con grupos funcionales.

30 Por regla general, los polioles que son base de los compuestos (A) exhiben 4 a 50 átomos de carbono, preferiblemente 5 a 40, de modo particular preferiblemente 6 a 30 y de modo muy particular preferiblemente 8 a 26.

35 El peso molar de los polioles que son base de los compuestos (A) es por regla general, cuando no se indica de otro modo, inferior a 2500 g/mol, preferiblemente inferior a 2000 g/mol, de modo particular preferiblemente 106 - 1500 g/mol, de modo muy particular preferiblemente 150 - 1200 g/mol y en particular 170 - 1050 g/mol. Por regla general, la polidispersidad  $M_w:M_n$  es de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 3.

Los polioles que son base de los compuestos (A) pueden portar grupos funcionales o no tener grupos funcionales, preferiblemente no portan ningún otro grupo funcional.

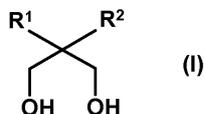
40 Son ejemplos de polioles adecuados que son base de los compuestos (A), trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloletano, neopentilglicol, neopentilglicoléster de ácido hidroxipiválico, pentaeritritol, glicerina, 1,2-etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol B, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, but-2-en-1,4-diol y but-2-in-1,4-diol.

45 Los polioles que son base de los compuestos (A) pueden portar también grupos funcionales adicionales como por ejemplo funciones éter (-O-), funciones carboxilo (-COH) o funciones alquiloxi  $C_{1-6}$  carbonilo (grupos éster), en los que bajo "alquilo  $C_{1-6}$ " se incluyen los radicales metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, neo-pentilo, n-hexilo, iso-hexil- o neo-hexilo.

Son ejemplos de tales polioles con grupo funcional, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido trimetilolacético, ácido hidroxipiválico y los 2-hidroxietil- o alquil  $C_{1-4}$ -ésteres de estos ácidos mencionados, en los que bajo "alquilo  $C_{1-4}$ " se incluyen los radicales metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-

butilo, iso-butilo, sec-butilo y tert-butilo.

De modo particular los polioles preferidos son aquellos de la fórmula (I):



En ella:

- 5  $R^1$ ,  $R^2$  son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo  $C_{1-10}$ , preferiblemente alquilo  $C_{1-4}$ , hidroxialquilo  $C_{1-10}$ , preferiblemente hidroxialquilo  $C_{1-4}$ , carboxilo o alquiloxicarbonilo  $C_{1-4}$ , preferiblemente hidrógeno, hidroximetilo y alquilo  $C_{1-4}$  y de modo particular preferiblemente hidroximetilo y alquilo  $C_{1-4}$ .

Al respecto, los radicales alquilo pueden ser en cada caso de cadena recta o ramificada.

- 10 Son ejemplos de  $R^1$  y  $R^2$  hidrógeno, metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, hidroximetilo, carboxilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo o n-butoxicarbonilo.

Preferiblemente, los radicales  $R^1$  y  $R^2$ , son elegidos de entre el grupo de hidrógeno, hidroximetilo, metilo y etilo y en particular del grupo de hidroximetilo, metilo y etilo.

- 15 De modo particular los alcoholes polivalentes preferidos de la fórmula (I) son trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiletano, neopentilglicol, pentaeritritol, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-propanodiol, ácido dimetilolpropiónico, metiléster de ácido dimetilolpropiónico, etiléster de ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, metiléster de ácido dimetilolbutírico o etiléster de ácido dimetilolbutírico.

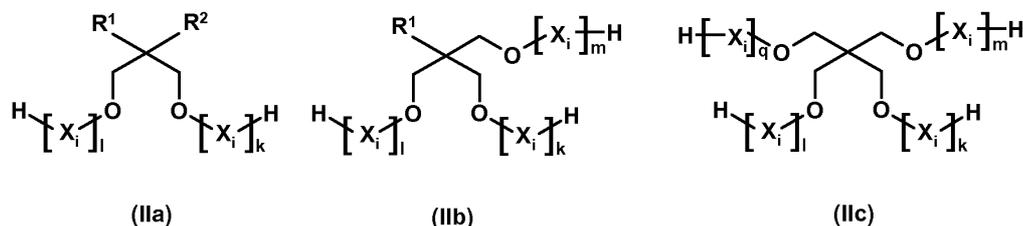
Preferiblemente, los compuestos de la fórmula (I) son elegidos de entre el grupo de neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol y ácido dimetilolpropiónico.

- 20 De modo muy particular se prefiere elegir los compuestos de la fórmula (I) de entre el grupo de neopentilglicol, trimetilolpropano y pentaeritritol y en particular trimetilolpropano y pentaeritritol.

Ejemplos de alcoholes de azúcar como polioles son sorbitol, manitol, maltitol, isomaltol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol y dulcitol (galactitol).

- 25 Los polioles (A) alcoxilados son de acuerdo con la invención aquellos que pueden ser obtenidos mediante reacción de un poliol con por lo menos un óxido de alquileo.

Son ejemplos preferidos de tales polioles (A) alcoxilados, los productos de introducción de un grupo alcoxi (IIa), (IIb) o (IIc) en los polioles de la fórmula (I),



en la que

- 30 •  $R^1$ ,  $R^2$  tienen los significados mencionados anteriormente en la fórmula (I),
- $k$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $q$  representan independientemente uno de otro en cada caso un número entero de 0 a 10, preferiblemente 2 a 7, de modo particular preferiblemente 3 a 6 y en particular 5, en los que la suma  $k+l+m+q$  arroja un número en el intervalo de 1 a 20, y
- 35 • cada  $X_i$  para  $i = 1$  a  $k$ , 1 a  $l$ , 1 a  $m$  y 1 a  $q$ , pueden ser elegidos independientemente uno de otro de entre el grupo de  $CH_2CH_2O$ ,  $CH_2CH(CH_3)O$ ,  $CH(CH_3)CH_3O$ ,  $CH_2C(CH_3)_2O$ ,  $C(CH_3)_2CH_2O$ ,  $CH_2CH(Vin)O$ ,  $CHVinCH_2O$ ,  $CH_2CH(Ph)O$  y  $CH(Ph)CH_2O$ , preferiblemente del grupo de  $CH_2CH_2O$ ,  $CH_2CH(CH_3)O$  y  $CH(CH_3)CH_2O$ , y de modo particular preferiblemente  $CH_2CH_2O$ , en los que (Ph) representa fenilo y (Vin) representa vinilo.

De manera expresa se establece que de los datos para los elementos estructurales  $X_i$  no puede interpretarse que

comienzo y final de estos elementos estructurales pueden combinarse mutuamente de manera aleatoria. De este modo no sería permitido que por ejemplo dos elementos estructurales  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  se uniera de manera que surgiera una agrupación  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ . Es más bien claro para los expertos que las fórmulas (IIa), (IIb) o (IIc) delimitan los productos de introducción de grupo alcoxi.

5 Entre estos, se prefieren de modo particular los compuestos de la fórmula (IIb).

Preferiblemente los productos (IIa), (IIb) o (IIc) de introducción de grupo alcoxi son trimetilolpropano, trimetiletano o pentaeritritol etoxilados, propoxilados o etoxilados y propoxilados de manera mixta y en particular exclusivamente etoxilados, una a 20 veces, de modo particular preferiblemente 5- a 20 veces, de modo muy particular preferiblemente 10 – 20 veces y en particular 12 – 20 veces.

10 Los grados indicados de alcoxilación se refieren en cada caso al promedio de grado de alcoxilación, de modo que estadísticamente pueden ocurrir también grados de alcoxilación que son números no enteros.

Los datos sobre el promedio aritmético y promedio ponderado de peso molecular  $M_n$  y  $M_w$  se refieren a mediciones de cromatografía de permeación en gel, en las que se usaron poliestireno como estándar y tetrahidrofurano como agente eluyente. En el Analytiker Taschenbuch volumen 4, páginas 433 a 442, Berlín 1984 se describe el método.

15 La polidispersidad  $M_w/M_n$ , el cociente del promedio ponderado y el promedio aritmético de peso molecular de los polioles (A) alcoxilados representa una medida de la distribución de peso molecular y en el caso ideal tiene el valor de 1, sin embargo, para la práctica son suficientes por regla general valores por debajo de 4,0, preferiblemente por debajo de 3,5.

20 Son ejemplos de alcoholes alcoxilados de azúcar, aquellos compuestos que son obtenibles a partir de alcoholes de azúcar, por ejemplo de los alcoholes de azúcar listados anteriormente, mediante introducción de grupo alcoxi, por ejemplo con los óxidos de alquileo listados anteriormente, preferiblemente con óxido de etileno y/u óxido de propileno y de modo muy particular preferiblemente con óxido de etileno.

Son ejemplos de ello

25 - los tetroles listados, que en promedio estadístico están alcoxilados por mol de alcohol de azúcar 2 - 30 veces, preferiblemente 2 - 20 veces, de modo particular preferiblemente 3-10 veces y en particular 3, 4, 5, 6, 7 o 8 veces,

- los pentoles listados, que en promedio estadístico están alcoxilados por mol de alcohol de azúcar 3 - 35 veces, preferiblemente 3-28 veces, de modo particular preferiblemente 4-20 veces y en particular 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 veces,

30 - alcoholes de azúcar superiores que en promedio estadístico están alcoxilados por mol de alcohol de azúcar 4-50 veces, preferiblemente 6-40 veces, de modo particular preferiblemente 7-30 veces, de modo muy particular preferiblemente 8-20 veces y en particular 10-15 veces.

La introducción de grupo alcoxi, por consiguiente la reacción de alcoholes mono o polivalentes con óxidos de alquileo, es notoriamente familiar para el experto. Al respecto, comúnmente reacciona el correspondiente alcohol en presencia de un catalizador a temperatura elevada, con la cantidad deseada de un óxido de alquileo.

35 Si se usan alcoholes alcoxilados mixtos, entonces, los diferentes grupos alcoxi allí obtenidos pueden estar juntos en la relación molar de por ejemplo 0,05 - 20 : 1, preferiblemente 0,1 - 10 : 1 y de modo particular preferiblemente 0,2 - 5 : 1.

40 Sobre la viscosidad de los polioles (A) alcoxilados que van a ser usados de acuerdo con la invención no se colocan particulares exigencias, aparte de que ellos deberían poder ser bombeados sin problema a una temperatura de hasta aproximadamente 80 °C, preferiblemente deberían exhibir una viscosidad inferior a 2000 mPas, preferiblemente inferior a 1500 mPas y de modo muy particular preferiblemente inferior a 1000 mPas a 60 °C.

Como se citó anteriormente, se entiende por ácido (met)acrílico (B), ácido metacrílico o ácido acrílico. Como compuesto (B) se prefiere ácido acrílico.

45 En una forma de realización, la relación molar de poliol (A) alcoxilado: ácido (met)acrílico (B) está en la esterificación en 1 : 0,75 a 2,5 y preferiblemente en 1 : 0,8 a 2. De modo particular se prefiere una relación de 1 : 0,9 a 1,5 y en particular 1 : 1 - 1,2.

Para la esterificación puede recurrirse a todos los procedimientos pertinentes conocidos por los expertos.

Los catalizadores (C) de esterificación son preferiblemente ácido sulfúrico, ácidos aril- o alquilsulfónicos o mezclas de ellos. Son ejemplos de ácidos arilsulfónicos ácido bencenosulfónico, ácido para-toluenosulfónico o ácido

dodecibencenosulfónico. Son ejemplos de ácidos alquilsulfónicos ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico o ácido trifluorometanosulfónico. También, como catalizadores de esterificación son utilizables intercambiadores iónicos ácidos fuertes o zeolitas. Se prefieren ácido para-toluenosulfónico, ácido sulfúrico e intercambiadores iónicos.

- 5 Son usados por regla general en una cantidad, referida a la mezcla de esterificación, de 0,1 - 5 % en peso, preferiblemente 0,15 - 5, de modo particular preferiblemente 0,2 - 4 y de modo muy particular preferiblemente 0,25 - 3 % en peso.

10 En caso de ser necesario, puede eliminarse el catalizador (C) de esterificación de la mezcla de reacción, con ayuda de un intercambiador iónico. Al respecto, el intercambiador iónico puede ser añadido directamente a la mezcla de reacción y a continuación ser separado por filtración o la mezcla de reacción puede ser conducida a un relleno de intercambiador iónico.

Preferiblemente se deja el catalizador (C) de esterificación en la mezcla de reacción. Sin embargo, si el catalizador es un intercambiador iónico, entonces preferiblemente este es eliminado, por ejemplo mediante filtración.

15 Como inhibidores (D) de polimerización pueden usarse por ejemplo hidroquinona, hidroquinonmonometiléter, 2,5-dit-butilhidroquinona, 2,6-di-t-butil-p-cresol, compuestos nitrosos como isoacrilonitrilo, nitrosodifenilamina o N-nitrosociclohexilhidroxilamina, azul de metileno, fenotiazina, tanino o difenilamina. En el marco de la presente invención también es posible usar dos o más de estos inhibidores de polimerización. Los inhibidores de polimerización son usados preferiblemente en cantidades de 1 a 10000 ppm, en particular en cantidades de 100 a 1000 ppm, en cada caso referidos a la carga total.

20 Como inhibidores de polimerización son adecuados además compuestos fenólicos, aminas, compuestos nitro, compuestos que contienen fósforo o azufre, hidroxilaminas y N-oxilos, así como dado el caso mezclas de ellos.

Se prefieren inhibidores de polimerización del grupo de la fenotiazina, los N-oxilos y los compuestos fenólicos.

Compuestos N-oxilos (radicales nitroxilo o N-oxilo, que exhiben al menos un grupo NO), son por ejemplo 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo o 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo.

25 Son compuestos fenólicos por ejemplo alquilfenoles, por ejemplo 2-tert.-butil-4-metilfenol, 6-tert.-butil-2,4-dimetilfenol, 2,6-di-tert.-butil-4-metilfenol, pirocatecol (1,2-dihidroxibenceno), bisfenol A, Bisfenol F, bisfenol B, Koresin® de BASF AG, Irganox® 565, 1141, 1192, 1222 y 1425 de la compañía Ciba Spezialitätenchemie, aminofenoles, como por ejemplo para-aminofenol, nitrosifenoles, como por ejemplo para-nitrosifenol, alcoxifenoles, por ejemplo 2-metoxifenol (guayacol, monometiléter de pirocatecol), 2-etoxifenol, 2-isopropoxifenol, 4-metoxifenol (monometiléter de hidroquinona), tocoferoles, quinonas e hidroquinonas como por ejemplo hidroquinona, 2,5-di-tert.-butilhidroquinona, benzoquinona, p-fenoxifenol, antraquinona o 2,5-di-tert.-amilhidroquinona.

30 Son aminas aromáticas por ejemplo N,N-difenilamina, son fenilendiaminas por ejemplo N,N'-dialquil-para-fenilendiamina, por ejemplo N,N'-di-sec-butil-para-fenilendiamina, son hidroxilaminas por ejemplo N,N-dietilhidroxilamina, son compuestos que contienen fósforo por ejemplo trifenilfosfina, trifenilfosfito o trietilfosfito, son compuestos que tienen azufre por ejemplo difenilsulfuro.

Se prefieren fenotiazina, p-aminofenol, p-nitrosifenol, 2-tert.-butilfenol, 4-tert.-butilfenol, 2,4-ditert.-butilfenol, 2-metil-4-tert.-butilfenol, 4-tert.-butil-2,6-dimetil-fenol, hidroquinona y/o hidroquinon-monometiléter y N,N'-di-sec-butil-para-fenilendiamina.

De modo muy particular se prefieren fenotiazina, hidroquinon-monometiléter y mezclas de ellos.

40 Además se usan compuestos que contienen fósforo, como por ejemplo trifenilfosfina, trifenilfosfito, ácido hipofosforoso o trietilfosfito, dado el caso en combinación con sales metálicas, como por ejemplo los cloruros, ditiocarbamatos, sulfatos, salicilatos o acetatos de cobre, manganeso, cerio, níquel o cromo.

45 El tipo de adición de inhibidor de polimerización no está limitado. El inhibidor de polimerización añadido puede en cada caso ser agregado individualmente o como mezcla, en forma líquida o disuelta en un solvente adecuado, en la que el solvente mismo puede ser un inhibidor de polimerización.

Si se usa una mezcla de varios inhibidores de polimerización, entonces estos pueden disolverse también, independientemente uno de otro, en diferentes solventes.

50 El(la) (mezcla) de inhibidor (D) de polimerización es usada preferiblemente en una cantidad total, referida a la mezcla de esterificación, de 0,01 - 1 % en peso, preferiblemente 0,02 - 0,8, de modo particular preferiblemente 0,05 - 0,5 % en peso.

Para el soporte adicional de la estabilización puede estar presente un gas que contiene oxígeno, preferiblemente aire o una mezcla de aire y nitrógeno (aire pobre).

5 En particular son solventes (E) utilizables de acuerdo con la invención aquellos que son adecuados, en caso de desearse, para la eliminación azeotrópica del agua de reacción, sobre todo hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos o mezclas de ellos.

Preferiblemente se aplican n-pentano, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno o xileno. De modo particular se prefieren ciclohexano, metilciclohexano y tolueno.

10 Respecto a las etapas (o1) opcionales -por consiguiente la separación del agua de reacción - es válido lo siguiente: el agua de reacción que se forma por la reacción en la etapa (r1) en la esterificación de poliol (A) alcoxilado con ácido (met)acrílico (B), puede ser separada por destilación durante o después de la esterificación, en la que este procedimiento puede ser soportado mediante un solvente que forma un azeótropo con agua. Preferiblemente se separa la parte esencial del agua formada durante la esterificación en la etapa (r1). Como solventes (E) para la eliminación azeotrópica del agua de reacción, son adecuados los compuestos citados anteriormente.

15 En el curso de la etapa (r1) se prefiere la esterificación en presencia de un solvente. Al respecto, la cantidad usada de solvente es en particular 5 - 100 % en peso, preferiblemente 10 - 100 % en peso, de modo particular preferiblemente 15 a 100 % en peso, referida a la suma de polialcohol y ácido carboxílico (B).

En caso de que el agua presente en la mezcla de reacción no sea eliminada mediante un solvente que forma un azeótropo, entonces puede eliminarse en caso de desearse mediante un arrastre con un gas inerte, preferiblemente un gas que contiene oxígeno como aire o aire pobre.

20 En una forma de realización, se ajusta la temperatura de reacción (r1) para la esterificación a valores en el intervalo de 40 - 160 °C, preferiblemente 60 - 140°C y de modo particular preferiblemente 80 - 120°C. En el curso de la reacción, la temperatura puede permanecer igual o aumentar, preferiblemente en el curso de la reacción aumenta. En este caso, la temperatura final de la esterificación es 5 - 30 °C mayor que la temperatura inicial. En caso de usarse un solvente, entonces este puede ser separado por destilación de la mezcla de reacción mediante la unidad de destilación adaptada al reactor. Opcionalmente, el destilado puede ser eliminado o, después de la condensación, conducido a un aparato de separación de fases. La esterificación puede ser ejecutada sin presión pero también a presión elevada o presión reducida, preferiblemente se trabaja a presión normal. Por regla general el tiempo de reacción es de 2 - 20 horas, preferiblemente 4 - 17 y de modo particular preferiblemente 7 a 15 horas.

30 De acuerdo con la invención, el orden de adición de los componentes individuales de reacción para la esterificación (r1), no es crítico. Pueden mezclarse previamente todos los componentes y a continuación calentarse o pueden no colocarse previamente o colocarse previamente sólo parcialmente uno o varios componentes y añadirse justo después del calentamiento.

Puede hacerse seguimiento al curso de la esterificación (r1) mediante seguimiento a la cantidad de agua descargada y/o la reducción de la concentración de ácido (met)acrílico en el reactor.

35 Por ejemplo, la reacción puede terminar una vez se ha descargado a través del solvente el 75 % de la cantidad teóricamente esperada de agua, preferiblemente por lo menos el 80% y de modo particular preferiblemente por lo menos el 85%.

40 También puede renunciarse a la eliminación del agua de reacción, al menos parcialmente. En este caso, en la mezcla de reacción permanece una parte esencial de la cantidad formada de agua. Durante o después de la reacción se elimina de la mezcla de reacción solamente la cantidad del agua, que es determinada por la volatilidad a la temperatura aplicada y además no se ejecutan medidas para la separación del agua de reacción formada. De este modo, en la mezcla de reacción puede permanecer por ejemplo por lo menos 10 % en peso del agua formada de reacción, preferiblemente por lo menos 20 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 30 % en peso, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 40 y en particular por lo menos 50 % en peso.

45 Después de terminar la esterificación (r1) puede enfriarse la mezcla del reactor del modo corriente hasta una temperatura en el intervalo de 10 a 30 °C y dado el caso mediante adición de solvente, que puede ser igual o diferente al solvente dado el caso usado para la eliminación azeotrópica del agua, ajustarse una concentración objetivo deseada de éster.

50 En caso de ser necesario, la mezcla de reacción (r1) puede ser sometida a una eliminación de color, por ejemplo mediante tratamiento con carbón activado u óxidos metálicos, como por ejemplo óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, óxido de boro o mezclas de ellos, en cantidades de por ejemplo 0,1 - 50 % en peso, preferiblemente 0,5 a 25 % en peso, de modo particular preferiblemente 1 - 10 % en peso a temperaturas de por ejemplo 10 a 100 °C, preferiblemente 20 a 80 °C y de modo particular preferiblemente 30 a 60 °C.

Esto puede ocurrir mediante adición del agente de decoloración en polvo o en forma de gránulos a la mezcla de reacción y subsiguiente filtración o mediante transferencia de la mezcla de reacción a un relleno del agente de decoloración en forma de cualquier cuerpo moldeado adecuado.

5 La decoloración de la mezcla de reacción puede ocurrir en cualquier posición del procedimiento de proceso, por ejemplo en la etapa de la mezcla cruda de reacción o después de un lavado previo, neutralización, lavado o eliminación de solvente que, dado el caso, haya ocurrido.

La mezcla de reacción obtenida en la etapa (r1) puede, en caso de desearse, ser sometida a un lavado previo (o5) y/o una neutralización (o2) y/o un lavado posterior (o6), preferiblemente solamente a una neutralización (o2). Dado el caso, también pueden intercambiarse en el orden la neutralización (o2) y el lavado previo (o5).

10 Para los lavados previo o posterior (o5) o (o6) se trata la mezcla de reacción en un aparato de lavado con un líquido de lavado, por ejemplo agua o una solución al 5 - 30 % en peso, preferiblemente al 5 - 20, de modo particular preferiblemente al 5 - 15 % en peso de sal de cocina, de cloruro de potasio, de cloruro de amonio, de sulfato de sodio o de sulfato de amonio, preferiblemente agua o solución de sal de cocina. La relación de cantidad de mezcla de reacción: líquido de lavado es por regla general 1: 0,1 - 1, preferiblemente 1 : 0,2 - 0,8, de modo particular  
15 preferiblemente 1 : 0,3 - 0,7.

El lavado o neutralización pueden ser ejecutados por ejemplo en un recipiente con agitación o en otros aparatos convencionales, por ejemplo una columna o un aparato de mezcla-decantación.

El lavado previo (o5) es usado entonces preferiblemente, cuando se usan como inhibidores sales metálicas, preferiblemente cobre o sales de cobre.

20 Puede ser ventajoso un lavado posterior (o6) para la eliminación de trazas de base o de sal de la mezcla de reacción neutralizada en (o2).

Para la neutralización (o2), la mezcla de reacción dado el caso lavada previamente que puede contener aún pequeñas cantidades de catalizador y la cantidad principal de exceso de ácido (met)acrílico (B), puede ser neutralizada con una solución acuosa al 5 - 25, preferiblemente 5 - 20, de modo particular preferiblemente 5 - 15 %  
25 en peso de una base, como por ejemplo óxido, hidróxido, carbonato o hidrogenocarbonato alcalino o alcalinotérreo, preferiblemente soda cáustica, potasa cáustica, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, hidróxido de calcio, lechada de cal, amoníaco, hidróxido de amonio o carbonato de potasio, a los cuales pueden añadirse dado el caso 5 - 15 % en peso de sal de cocina, cloruro de potasio, cloruro de amonio o sulfato de amonio, de modo particular preferiblemente soda cáustica o solución de soda cáustica-sal de cocina. El grado de neutralización es preferiblemente 5 a 60 % molar, preferiblemente 10 a 40 % molar, de modo particular preferiblemente 20 a 30 % molar, referido a los monómeros que contienen grupos ácidos.

La adición de la base ocurre de una forma que la temperatura en el aparato no supera 60 °C, preferiblemente está entre 20 y 35 °C y el valor de pH es 4 - 13. La disipación del calor de neutralización ocurre preferiblemente mediante el enfriamiento del recipiente con ayuda de serpentines internos de enfriamiento o mediante un  
35 enfriamiento de doble pared.

La relación de cantidad de mezcla de reacción : líquido de neutralización es por regla general 1: 0,1 - 1, preferiblemente 1 : 0,2 - 0,8, de modo particular preferiblemente 1 : 0,3 - 0,7.

40 En tanto esté presente un solvente en la mezcla de reacción, este puede ser eliminado esencialmente mediante destilación. Preferiblemente se elimina de la mezcla de reacción el solvente dado el caso presente, después del lavado y/o neutralización, en caso de desearse esto puede ocurrir también antes del lavado o neutralización.

Para ello puede añadirse a la mezcla de reacción una cantidad tal de estabilizante de almacenamiento, preferiblemente hidroquinona-monometiléter, que después de la separación del solvente está presente 100 - 500, preferiblemente 200 - 500 y de modo particular preferiblemente 200 - 400 ppm de él en el éster objetivo (residuo).

45 La separación por destilación de la cantidad principal de solvente ocurre por ejemplo en un recipiente con agitación con calentamiento de doble pared y/o serpentines internos de calentamiento bajo presión reducida, por ejemplo a 20 - 700 mbar, preferiblemente 30 a 500 y de modo particular preferiblemente 50 - 150 mbar y una temperatura de 40 - 120 °C.

50 Evidentemente, la destilación puede ocurrir también en un evaporador de película descendente o de capa delgada. Para ello se conduce la mezcla de reacción a través del aparato, preferiblemente varias veces en circuito, bajo presión reducida, por ejemplo a 20 - 700 mbar, preferiblemente 30 a 500 y de modo particular preferiblemente 50 - 150 mbar y una temperatura de 40 - 80 °C.

De modo ventajoso puede introducirse en el aparato de destilación un gas inerte, preferiblemente un gas que contiene oxígeno, de modo particular preferiblemente aire o una mezcla de aire y nitrógeno (aire pobre), por ejemplo 0,1 - 1, preferiblemente 0,2 - 0,8 y de modo particular preferiblemente 0,3 - 0,7 m<sup>3</sup> de gas que contiene oxígeno por m<sup>3</sup> de mezcla de reacción y hora.

- 5 Después de la destilación, por regla general el contenido residual de solvente en el residuo es inferior a 5 % en peso, preferiblemente 0,5 - 5 % y de modo particular preferiblemente 1 a 3 % en peso.

El solvente separado es condensado y preferiblemente usado nuevamente.

En caso de ser necesario, puede ejecutarse adicionalmente o en lugar de la destilación, un arrastre (o4) de solvente.

- 10 Para ello se calienta el éster objetivo, que aún contiene pequeñas cantidades de solvente, a 50 - 90 °C, preferiblemente 80 - 90 °C y se eliminan las cantidades residuales de solvente con un gas adecuado en un aparato adecuado. Para apoyar puede aplicarse dado el caso también un vacío.

- 15 Los gases adecuados son gases inertes bajo las condiciones de arrastre, preferiblemente gases que contienen oxígeno, de modo particular preferiblemente aire o mezclas de aire y nitrógeno (aire pobre) o vapor de agua, en particular aquellos que son atemperados a 50 a 100 °C.

La cantidad de gas de arrastre es por ejemplo 5 - 20, de modo particular preferiblemente 10 - 20 y de modo muy particular preferiblemente 10 a 15 m<sup>3</sup> de gas de arrastre por metro cúbico de mezcla de reacción y hora.

Dado el caso, el exceso de ácido (met)acrílico es separado de la mezcla de reacción mediante destilación al vacío.

- 20 En caso de desearse, puede someterse la mezcla de esterificación en cualquier estadio del método de proceso, preferiblemente después del lavado/neutralización y dado el caso ya ocurrida la eliminación del solvente, a una filtración (o7), para eliminar las trazas que precipitan de sales así como dado el caso agente de decoloración presente.

En una forma de realización, el catalizador (C) de esterificación usado permanece esencialmente en la mezcla de reacción.

- 25 En una forma de realización, se evita un lavado previo (o5), lavado posterior (o6) así como neutralización (o2).

- 30 La mezcla de reacción resultante de la etapa (r1) exhibe por regla general un número ácido - determinado de acuerdo con DIN EN 3682 - de hasta 200 mg de KOH/g, preferiblemente de 5 a 100, de modo particular preferiblemente de 5 a 50 y de modo muy particular preferiblemente de 5 a 30 mg de KOH/g y un número OH - determinado de acuerdo con DIN 53240 - de hasta 120 mg de KOH/g, preferiblemente de 10 a 100, de modo particular preferiblemente de 15 a 70 y de modo muy particular preferiblemente de 20 a 90 mg de KOH/g.

- 35 La mezcla de reacción resultante de la etapa (r1) contiene esencialmente de 20 hasta 80 % en peso de poliol (A) alcoxilado totalmente esterificado, de 20 a 50 % en peso de poliol (A) alcoxilado no esterificado o parcialmente esterificado, 0,001 a 25 % en peso de ácido (met)acrílico (B) que no reaccionó, 0,1 a 5 % en peso de catalizador (C) de esterificación y 0,01 a 1 % en peso de inhibidor (D) de polimerización así como dado el caso solvente (E), con la condición de que la suma total sea 100 % en peso.

En la etapa (r2)

La mezcla de reacción obtenida en la etapa (r1), dado el caso por uso de una o varias de las etapas opcionales mencionadas anteriormente (o1 a (o7), reacciona en una segunda etapa, que es denominada como etapa (r2), con un compuesto (G) que contiene por lo menos dos unidades de óxido de alquileno.

- 40 Los compuestos (G) de epóxido que van a ser usados son aquellos con dos o más grupos epóxido por molécula. Se prefieren los compuestos (G) con dos grupos epóxido por molécula.

- 45 Entran en consideración por ejemplo glicidiléteres de polioles alifáticos o aromáticos. Tales productos son ofrecidos en el mercado en gran número. De modo particular se prefieren compuestos de poliglicidilo de bisfenol tipos A, -F o -B, sus derivados completamente hidrogenados y glicidiléteres de alcoholes polivalentes, por ejemplo de 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, de 1,6-hexanodiol, de glicerina, trimetilolpropano y de pentaeritritol. Son ejemplos de tales compuestos con varios grupos epóxido, Epikote® 812 y Epikote® 828, Epikote® 1001, Epikote® 1007 y Epikote® 162 de la compañía Resolution Performance Products, Rütapox® 0162, Rütapox® 0164 y Rütapox® 0165 de la compañía Bakelite AG, Araldit® DY 0397 de la compañía Vantico AG.

De modo muy particular se prefieren bisfenol-A-diglicidiléter, 1,4-butanodiol-diglicidiléter,

trimetilolpropanotriglicidiléter y pentaeritritoltetraglicidiléter, en particular bisfenol-A-diglicidiléter.

Los compuestos (G) de epóxido son añadidos a la mezcla de reacción de la esterificación en general en cantidades de 5 - 60 % en peso, preferiblemente 5 - 30 % en peso y de modo particular preferiblemente 5 - 20 % en peso, referidas a la mezcla de reacción (sin solvente). De modo muy particular preferiblemente se usan los compuestos de epóxido en cantidades aproximadamente equimolares, referidas a los equivalentes ácidos aún presentes en la mezcla de reacción, por ejemplo en una relación de grupos epóxido : grupos ácido de 0,8 - 2,5 : 1, preferiblemente 0,9 - 2,0 : 1, de modo particular preferiblemente 1,0 - 1,5 : 1 y de modo muy particular preferiblemente 1,0 - 1,2 : 1 mol/mol.

En la reacción con los compuestos (G) de epóxido se une como éster de epóxido el ácido en exceso usado o que no reaccionó, en particular de ácido (met)acrílico.

La reacción ocurre preferiblemente a 90 a 130, de modo particular preferiblemente a 100 a 110°C y es ejecutada hasta que la mezcla de reacción exhibe un número ácido de acuerdo con DIN EN 3682 inferior a 5, de modo particular preferiblemente inferior a 2 mg de KOH/g (sin solvente).

La etapa (r2) puede ser ejecutada, en caso de desearse, en presencia de catalizadores (H). Son compuestos (H) adecuados por ejemplo compuestos cuaternarios de amonio o fosfonio, aminas terciarias, fosfinas como trifenilfosfina o bases Lewis como tioglicol.

Los catalizadores (H) son usados preferiblemente en cantidades de 0,01 a 5, de modo particular preferiblemente de 0,1 a 3 % en peso, referidas a la mezcla de reacción.

La temperatura en la reacción (r2) es ajustada preferiblemente a 40 a 130 °C, de modo particular preferiblemente 50 a 120 y de modo muy particular preferiblemente 60 a 120 °C.

La mezcla de reacción resultante en la etapa (2) exhibe por regla general un número ácido de acuerdo con DIN EN 3682 inferior a 5, preferiblemente inferior a 4 mg de KOH/g y un número OH de acuerdo con DIN 53240 de hasta 250 mg de KOH/g, preferiblemente de hasta 150, de modo particular preferiblemente de 10 a 100 y de modo muy particular preferiblemente de 20 a 90 mg de KOH/g. Contiene esencialmente de 20 hasta 80 % en peso de polioliol (A) completamente esterificado, 20 a 50 % en peso de polioliol (A) no esterificado o parcialmente esterificado, 0,001 hasta 25 % en peso de polioliol (A) en forma de epóxido no esterificado o parcialmente esterificado, 0,1 a 15 % en peso de epoxiéster de ácido (met)acrílico, catalizador de esterificación e inhibidor de polimerización, trazas de ácido (met)acrílico que no reaccionó así como dado el caso solvente, con la condición de que la suma total sea 100 % en peso.

En la etapa (r3)

La etapa final (r3) de reacción ocurre en presencia de un catalizador (L) que contiene bismuto y concretamente la mezcla de reacción de (r2) es tratada en la etapa final (r3) de modo que la mezcla de reacción de (r2) reacciona con por lo menos un poliisocianato (J) y por lo menos un (met)acrilato (K) que contiene hidroxialquilo así como dado el caso por lo menos un compuesto (M) con uno o varios grupos reactivos frente a isocianato, en presencia de un catalizador (L) que tiene bismuto.

El bismuto (inglés: *Bismuth*) es de manera conocida un elemento químico con el símbolo Bi. Se entienden por catalizadores que contienen bismuto las sustancias o mezclas de sustancias que contienen bismuto. Al respecto, en relación con la estructura química de estas sustancias, no existe ninguna limitación. Como catalizadores (L) pueden usarse tanto compuestos de bismuto orgánicos como también inorgánicos. Además pueden usarse compuestos de bismuto mononucleares o polinucleares, por consiguiente aquellos en los cuales están presentes uno o varios átomos de bismuto por unidad estructural del respectivo compuesto de bismuto.

Como catalizadores (L) que contienen bismuto entran en consideración preferiblemente compuestos de bismuto del estado de oxidación +3, en particular con los siguientes aniones: F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, SH<sup>-</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, (OC<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>)<sup>-</sup>, (C<sub>x</sub>H<sub>2x-1</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, (C<sub>x</sub>H<sub>2x-3</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup> así como (C<sub>x+1</sub>H<sub>2x-2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, en los que x representa los números 1 a 20. En una forma de realización se usan como catalizadores (L) carboxilatos de bismuto y concretamente aquellos que exhiben por lo menos seis átomos de carbono, en particular octoato-, etilhexanoato-, neodecanoato-, o pivalato 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 Borchl@ Kat 24; 315; 320 de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania.

Se prefieren como catalizadores (L) los carboxilatos de bismuto (III), en los cuales el anión obedece las fórmulas (C<sub>x</sub>H<sub>2x-1</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup> así como (C<sub>x+1</sub>H<sub>2x-2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> con n igual a 1 a 20. De modo particular las sales preferidas exhiben como aniones, monocarboxilatos de la fórmula general (C<sub>x</sub>H<sub>2x-1</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, en la que x representa los números 1 a 20,

preferiblemente 1 a 10. Para ello se mencionan en particular formiato, acetato, propionato, hexanoato, neodecanoato y 2-etil-hexanoato.

De modo particular se prefieren neodecanoato de bismuto (III) y/o 2-etilhexanoato de bismuto (III).

- 5 Como poliisocianatos (J) entran en consideración por ejemplo di- y poliisocianatos alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos con una funcionalidad NCO de por lo menos 1,8, preferiblemente 1,8 a 5 y de modo particular preferiblemente 2 a 4, así como sus isocianuratos, biuret, alofanatos y uretdionas.

10 Los diisocianatos son preferiblemente isocianatos con 4 a 20 átomos de C. Son ejemplos de diisocianatos corrientes los diisocianatos alifáticos como tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (1,6-diisocianatohexano), octametilendiisocianato, decametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, derivados del lisindiisocianato, tetrametilxililendiisocianato, trimetilhexanodiisocianato o tetrametilhexanodiisocianato, diisocianatos cicloalifáticos como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)-ciclohexano(isoforondiisocianato), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4-, o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexa así como diisocianatos aromáticos como 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato y sus mezclas de isómeros, m- o p-xililendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano y sus mezclas de isómeros, 1,3- o 1,4-fenilendiisocianato, 1-cloro-2,4-fenilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, difenileno-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 3-metildifenilmetano-4,4'-diisocianato, tetrametilxililendiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno o difenileter-4,4'-diisocianato.

15

También pueden estar presentes mezclas de los diisocianatos mencionados.

- 20 Se prefieren 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato y sus mezclas de isómeros, hexametilendiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, isoforondiisocianato y di(isocianatociclohexil)metano.

25 Como poliisocianatos entran en consideración poliisocianatos que exhiben grupos isocianurato, uretdionadiisocianatos, poliisocianatos que exhiben grupos biuret, poliisocianatos que exhiben grupos uretano- o alofanato, poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona, poliisocianatos de alquilen C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> diisocianatos de cadena recta o ramificada modificados con uretonimina, diisocianatos cicloalifáticos con en total 6 a 20 átomos de C o diisocianatos aromáticos con en total 8 a 20 átomos de C o sus mezclas.

Los di- y poliisocianatos utilizables tienen preferiblemente un contenido de grupos isocianato (calculados como NCO, peso molecular = 42) de 10 a 60 % en peso referido a los di- y poliisocianatos (mezcla), preferiblemente 15 a 60 % en peso y de modo particular preferiblemente 20 a 55 % en peso.

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

Además, se prefieren:

35 1) Poliisocianatos de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos que exhiben grupos isocianurato. De modo particular se prefieren para ello los correspondientes isocianato-isocianuratos alifáticos y/o cicloalifáticos y en particular los que tienen como base hexametilendiisocianato e isoforondiisocianato. Al respecto, los isocianuratos presentes son en particular tris-isocianatoalquil- o trisisocianatocicloalquil-isocianuratos, los cuales representan trímeros cíclicos de los diisocianatos, o son mezclas con sus homólogos que exhiben más de un anillo isocianurato. Los isocianato-isocianuratos tienen en general un contenido de NCO de 10 a 30 % en peso, en particular 15 a 25 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 3 a 4,5.

40 2) Urettdiondiisocianatos con grupos isocianato unidos de modo aromático, alifático y/o cicloalifático, preferiblemente unidos de modo alifático y/o cicloalifático y en particular los derivados de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. Los uretdiondiisocianatos son productos cíclicos de producción de dímeros de diisocianatos. Los uretdiondiisocianatos pueden ser usados en las preparaciones de acuerdo con la invención como componente único o en mezcla con otros poliisocianatos, en particular los mencionados bajo 1).

45 3) Poliisocianatos con grupos isocianato unidos de modo aromático, cicloalifático o alifático, preferiblemente unidos de modo cicloalifático o alifático que exhiben grupos biuret, en particular tris(6-isocianatohexil)biuret o sus mezclas con sus homólogos superiores. Estos poliisocianatos que exhiben grupos Biuret exhiben en general un contenido de NCO de 18 a 22 % en peso y una funcionalidad NCO de 3 a 4,5.

50 4) Poliisocianatos con grupos unidos de modo aromático, alifático o cicloalifático, preferiblemente alifático o cicloalifático, que exhiben grupos uretano- y/o alofanato, como pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de cantidades en exceso de hexametilendiisocianato o de isoforondiisocianato con alcoholes polivalentes como por ejemplo trimetilolpropano, neopentilglicol, pentaeritrol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, glicerina, 1,2-dihidroxiopropano o sus mezclas. Estos poliisocianatos que exhiben grupos uretano- y/o

alofanato tienen en general un contenido de NCO de 12 a 20 % en peso y una funcionalidad promedio NCO de 2,5 a 3.

5) Poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona, preferiblemente derivados de hexametildiisocianato o isoforondiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona pueden ser producidos a partir de diisocianato y dióxido de carbono.

6) Poliisocianatos modificados con uretonimina.

Los poliisocianatos 1) a 6) pueden ser usados en mezcla, dado el caso también en mezcla con diisocianatos.

Como hidroxialquil(met)acrilatos (K) entran en consideración compuestos que portan por lo menos uno, preferiblemente 1 a 3, de modo particular preferiblemente 1 a 2 y de modo muy particular preferiblemente un grupo hidroxilo y por lo menos uno, preferiblemente 1 a 3, de modo particular preferiblemente 1 a 2 y de modo muy particular preferiblemente un grupo (met)acrilato.

Los hidroxialquil(met)acrilatos (K) pueden ser por ejemplo monoésteres de ácido (met)acrílico con di- o polioles, que exhiben preferiblemente 2 a 20 átomos de C y al menos dos, preferiblemente dos grupos hidroxilo, como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,1-dimetil-1,2-etanodiol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 2-etil-1,4-butanodiol, 1,4-dimetilolciclohexano, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, eritritol, sorbitol, poli-THF con un peso molar entre 162 y 378, poli-1,3-propanodiol con un peso molar entre 134 y 400 o polietilenglicol con un peso molar entre 238 y 458.

Son compuestos (K) adecuados por ejemplo: 2-hidroxietil(met)acrilato, 2- o 3-hidroxipropil(met)-acrilato, 1,4-butanodiolmono(met)acrilato, neopentilglicolmono(met)acrilato, glicerinmono- y di(met)acrilato, trimetilolpropano mono- y di(met)acrilato, pentaeritritolmono-, -di- y -tri(met)acrilato.

Preferiblemente se eligen compuestos (K) de entre los siguientes compuestos: monoéster de ácido (met)acrílico con trimetilolpropano etoxilado, diéster de ácido (met)acrílico con trimetilolpropano etoxilado, butanodioldiacrilato, bisfenol-A-diglicidil-diacrilato, butanodiol-diglicidileter-diacrilato, mono-di-tri-éster de ácido acrílico con pentaeritritoltri/tetraepóxido. Como compuestos (K) se prefieren de modo particular butanodiol-diglicidileter-diacrilato y bisfenol-A-diglicidil-diacrilato.

En caso de desearse, dado el caso pueden añadirse los compuestos (M) durante o después de terminar la transformación de la mezcla de reacción de (r2) con (J) y (K).

Los compuestos (M) son compuestos con uno o varios grupos reactivos frente a isocianato. Estos pueden ser por ejemplo monoalcoholes, mercaptanos o monoaminas que exhiben 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente pueden ser monoalcoholes, por ejemplo metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, sek-butanol, tert-butanol, etilenglicolmonometiléter, etilenglicolmonoetiléter, dietilenglicolmonometiléter, dietilenglicolmonoetiléter, 1,3-propanodiolmonometiléter, 1,2-propanodiolmonoetiléter, 1,2-propanodiolmonometiléter, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol, 2-etilhexanol, ciclopentanol, ciclohexanol, cicloctanol, ciclododecanol, trietilenglicolmonometiléter, trietilenglicolmonoetiléter, n-pentanol, estearilalcohol, cetilalcohol, laurilalcohol, ciclopent-2-en-1-ol, ciclopent-3-en-1-ol, ciclohex-2-en-1-ol, alilalcohol, metilamina, etilamina, iso-propilamina, n-propilamina, n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina, tert-butilamina, n-pentilamina, n-hexil-amina, n-heptilamina, n-octilamina, n-decilamina, n-dodecilamina, 2-etilhexilamina, estearilamina, cetilamina, laurilamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, di-iso-propilamina, di-n-butilamina, dihexilamina, dioctilamina, etilmetilamina, iso-propil-metilamina, n-butilmetilamina, tert-butilmetilamina, iso-propil-etilamina, n-butiletilamina, tert-butiletilamina, ciclopentil-amina, ciclohexilamina, cicloctilamina, ciclododecilamina, morfolina, piperidina, pirrolidina, N-metilpiperazina, monoetanolamina, monopropanolamina, dipropanolamina, metanotiol, etanotiol, iso-propanotiol, n-propanotiol, n-butanotiol, iso-butanotiol, sec-butanotiol o tert-butanotiol.

Por equivalente molar de NCO en (J) se usan 0,05 - 0,6 mol de (K) y 0,2 - 0 mol de (M), en los que la suma de las cantidades de (K)+(M) corresponde a la cantidad molar equivalente de NCO reducida en la cantidad molar de grupos OH y ácido en la mezcla de reacción de la etapa (r2).

La mezcla de reacción (N) obtenible mediante reacción con el poliisocianato (J) no exhibe por regla general un número ácido significativo, un número OH significativo (en cada caso < 5, preferiblemente < 3, de modo particular preferiblemente < 2 y en particular < 1 mg KOH/g) y un contenido de NCO (calculado como NCO, peso molar 42 g/mol) de < 0,5, preferiblemente < 0,3 de modo particular preferiblemente < 0,2 y de modo muy particular preferiblemente < 0,1 % en peso.

La mezcla de reacción (N) así obtenible de acuerdo con la invención puede ser usada para sistemas de

recubrimiento o lacas curables por radiación, que aparte de la mezcla de reacción (N) de acuerdo con la invención, pueden contener además diluyentes (O) de reactivos, fotoiniciadores (P) y otros aditivos (Q) típicos de laca.

Como diluyentes de reactivos -compuestos (O)- entran en consideración compuestos curables por radiación, polimerizables por radicales o por vía catiónica, con sólo un grupo etilénicamente insaturado, que pueden formar copolímeros.

Son diluyentes de reactivo que pueden formar polímeros por radicales, curables por radiación adecuados por ejemplo los triacrilésteres de trimetilpropano, tetraacrilésteres de pentaeritritol y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, diacrilésteres de dipropilenglicol, tripropilenglicol, dietilenglicol, 1,2-etanodiol, 1,3- o 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol.

Se mencionan además por ejemplo alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-(met)acrilatos, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C.

Como alquilésteres de ácido (met)acrílico se prefieren aquellos con un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, como metilmetacrilato, metilacrilato, n-butilacrilato, etilacrilato y 2-etilhexilacrilato.

En particular son adecuadas también mezclas de alquilésteres de ácido (met)acrílico.

Como compuestos vinilaromáticos entran en consideración por ejemplo viniltolueno, α-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno.

Como fotoiniciadores (P) pueden usarse en principio todos los fotoiniciadores conocidos por los expertos. Entran en consideración por ejemplo mono- o bisacilfosfinóxidos Irgacure® 819 (bis(2,4,6-trimetil-benzoil)fenilfosfinóxido), 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfinóxido (Lucirin® TPO), etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato, benzofenonas, hidroxiacetofenonas, ácido fenilgloxílico y sus derivados o mezclas de estos fotoiniciadores. como ejemplos se mencionan benzofenona, acetofenona, acetonaftoquinona, metiletilcetona, valerofenona, hexanofenona, alfa-fenilbutirofenona, p-morfolinopropio-fenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, 4-morfolinodeoxibenzoina, p-diacetil-benceno, 4-aminobenzofenona, 4'-metoxiacetofenona, beta-metilantraquinona, tert-butilantraquinona, ésteres de ácido antraquinoncarboxílico, benzaldehído, alfa-tetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 10-tioxantenona, 3-acetilfenantreno, 3-acetilindol, 9-fluorenona, 1-indanona, 1,3,4-triacetilbenceno, tioxanten-9-ona, xanten-9-ona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2,4-di-isopropiltioxantona, 2,4-diclorotioxantona, benzoina, benzoin-iso-butiléter, clorooxantenona, benzoin-tetrahidropiranoiléter, benzoin-metiléter, benzoin-etiléter, benzoinbutiléter, benzoin-iso-propiléter, 7-H-benzoin-metiléter, benz[de]-antracen-7-ona, 1-naftaldehído, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-clorobenzofenona, cetona de Michlers, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 1-benzoilciclohexano-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-di-etoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloroacetofenona, 1-hidroxiacetofenona, acetofenondimetilcetal, o-metoxibenzofenona, trifenilfosfina, tri-o-tolilfosfina, benz[a]-antracen-7,12-diona, 2,2-dietoxiacetofenona, bencilcetales, como bencildimetilcetal, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropano-1-ona, antraquinonas como 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-tert-butilantraquinona, 1-cloroantraquinona, 2-amilantraquinona y 2,3-butanodiona.

Entre los fotoiniciadores mencionados se prefieren fosfinóxidos, alfa-hidroxicetonas y benzofenonas.

También pueden usarse mezclas de diferentes fotoiniciadores.

Los fotoiniciadores pueden ser usados solos o en combinación con un promotor de fotopolimerización, por ejemplo del tipo ácido benzoico, amina o similares.

Como aditivos (Q) típicos para laca pueden usarse por ejemplo antioxidantes, inhibidores de oxidación, estabilizantes, activadores (acelerantes), materiales de relleno, pigmentos, colorantes, agentes para eliminar el gas, agentes para dar brillo, agentes antiestáticos, agentes ignífugos, espesantes, agentes de tixotropía, agentes de fluidez, aglutinantes, antiespumantes, odoríferos, agentes con actividad superficial, agentes para modificar la viscosidad, plastificantes, suavizantes, resinas que dan adherencia (promotores de adhesividad), formadores de quelatos o agentes de compatibilidad (agentes que dan compatibilidad).

Además pueden añadirse uno o varios iniciadores que pueden activarse por vía fotoquímica y/o térmica, por ejemplo peroxodisulfato de potasio, benzoilperóxido, ciclohexanonperóxido, di-tert.-butilperóxido, azobis-iso-butironitrilo, ciclohexilsulfonilacetilperóxido, di-iso-propilpercarbonato, tert-butilperoxoato o benzopinacol, así como por ejemplo aquellos iniciadores que pueden activarse por vía térmica, que exhiben una semivida a 80°C mayor a 100 horas, como dit-butilperóxido, cumenohidroperóxido, dicumilperóxido, t-butilperbenzoato, pinacoles sililados, que son obtenibles en el mercado por ejemplo bajo el nombre comercial ADDID 600 de la compañía Wacker o amina-N-óxidos que tienen grupos hidroxilo, como 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo, etc.

Como espesantes entran en consideración, aparte de (co)polimerizados que pueden formar (co)polímeros por radicales, espesantes Corrientes orgánicos e inorgánicos como hidroximetilcelulosa o bentonita.

Como formadores de quelatos pueden usarse por ejemplo ácido etilendiaminoacético y sus sales así como  $\beta$ -dicetonas.

- 5 Los materiales adecuados de relleno comprenden silicatos, por ejemplo silicatos obtenibles por hidrólisis de tetracloruro de silicio como Aerosil® de la compañía Degussa, tierra silíceas, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio, carbonatos de calcio, etc.

10 Los estabilizantes adecuados comprenden sustancias típicas que absorben UV como oxanilidas, triazinas y benzotriazol (este último obtenible como marca Tinuvin® de la compañía Ciba-Spezialitätenchemie) y benzofenonas. Estas pueden ser usadas solas o conjuntamente con captadores adecuados de radicales, por ejemplo aminas con impedimento estérico como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-ditert.-butilpiperidina o sus derivados, por ejemplo bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)sebacinato. Los estabilizantes son usados comúnmente en cantidades de 0,1 a 5,0 % en peso, referidas a los componentes sólidos presentes en la composición.

15 Otros estabilizantes adecuados son por ejemplo N-oxilos, como por ejemplo 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, 4-acetoxi-2,2,6,6-tetra-metil-piperidin-N-oxilo, 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, 4,4',4"-tris(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxil)-fosfito o 3-oxo-2,2,5,5-tetrametil-pirrolidin-N-oxilo, fenoles y naftoles, como por ejemplo p-aminofenol, p-nitrosfenol, 2-tert.-butilfenol, 4-tert.-butilfenol, 2,4-di-tert.-butilfenol, 2-metil-4-tert.-butilfenol, 4-metil-2,6-tert.-butilfenol (2,6-tert.-butil-p-cresol) o 4-tert.-butil-2,6-dimetilfenol, quinonas, como por ejemplo hidroquinona o hidroquinonmonometiléter, aminas aromáticas, como por ejemplo N,N-difenilamina, N-nitroso-difenilamina, fenilendiaminas, como por ejemplo N,N'-dialquil-para-fenilendiamina, en las que los radicales alquilo pueden ser iguales o diferentes y consisten en cada caso independientemente uno de otro en 1 a 4 átomos de carbono y pueden ser de cadena recta o ramificada, hidroxilaminas, como por ejemplo N,N-dietilhidroxilamina, derivados de urea, como por ejemplo urea o tiourea, compuestos que contienen fósforo, como por ejemplo trifenilfosfina, trifenilfosfito o trietilfosfito o compuestos que contienen azufre, como por ejemplo difenilsulfuro o fenotiazina.

20

25

Las composiciones típicas para masas curables por radiación son por ejemplo:

N) 40 - 100 % en peso, preferiblemente 50 - 90, de modo particular preferiblemente 60 - 90 y en particular 60 - 80 % en peso,

30 O) 0 - 60 % en peso, preferiblemente 5 - 50, de modo particular preferiblemente 6 - 40 y en particular 10 - 30 % en peso,

P) 0 - 20 % en peso, preferiblemente 0,5 - 15, de modo particular preferiblemente 1 - 10 y en particular 2 - 5 % en peso así como

Q) 0 - 50 % en peso, preferiblemente 2 - 40, de modo particular preferiblemente 3 - 30 y en particular 5 - 20 % en peso,

35 con la condición de que (N), (O), (P) y (Q) sumen conjuntamente 100 % en peso.

Los uretano(met)acrilatos de acuerdo con la invención curables por radiación son adecuados en particular para el uso como o en masas, que pueden ser curadas mediante radiación rica en energía.

Las masas pueden ser usadas como o en masas de recubrimiento, por ejemplo lacas, colorantes para impresión, o adhesivos, como placas para impresión, como cuerpos moldeados, o como fundición.

40 Los sustratos para recubrimiento pueden ser por ejemplo textiles, cuero, metal, plástico, vidrio, madera, papel o cartulina, preferiblemente madera o metal y de modo particular preferiblemente madera.

45 El recubrimiento de los sustratos ocurre según procedimientos corrientes conocidos por los expertos, en los que se aplica al menos una masa de recubrimiento sobre el sustrato que va a ser recubierto, con el espesor deseado y se eliminan, dado el caso por calentamiento, los componentes volátiles de la masa de recubrimiento dado el caso presentes. Esta operación puede ser repetida en caso de desearse una o varias veces. La aplicación sobre el sustrato puede ocurrir de manera conocida, por ejemplo mediante atomización, aplicación de masilla, aplicación con rasqueta, aplicación con cepillo, enrollamiento, aplicación con rodillos, vertido, laminación, moldeo por inyección posterior o coextrusión. Por regla general, el espesor del recubrimiento está en un intervalo de aproximadamente 3 a 1000 g/m<sup>2</sup> y preferiblemente 10 a 200 g/m<sup>2</sup>.

50 Otro objetivo de la invención es un procedimiento para recubrimiento de sustratos, en el que se aplica sobre el sustrato la masa de recubrimiento y se seca dado el caso a temperaturas de hasta 160°C, se cura con radiación de

electrones o exposición a UV bajo atmósfera que contiene oxígeno o preferiblemente bajo gas inerte y dado el caso a continuación se hace secado posterior a temperaturas de hasta 160°C.

5 El secado puede ocurrir también adicionalmente o en lugar del secado térmico, mediante radiación NIR, en la que se denomina aquí como radiación NIR a la radiación electromagnética en el intervalo de longitud de onda de 760 nm a 2,5 µm, preferiblemente de 900 a 1500 nm.

Cuando se aplican una sobre otra varias capas del agente de recubrimiento puede ocurrir, dado el caso después de cada procedimiento de recubrimiento, un secado térmico y/o por NIR.

10 Como fuentes de radiación para el curado por radiación son adecuadas por ejemplo lámparas de baja presión, de media presión o de alta presión de mercurio, así como lámparas fluorescentes, radiadores de impulso, lámparas de halógeno y metal, dispositivos de relámpago de electrones, mediante los cuales es posible un curado por radiación sin fotoiniciador, o irradiadores de excímero. El curado por radiación ocurre por la acción de radiación rica en energía, por consiguiente radiación UV o luz de día, preferiblemente luz en el intervalo de longitud de onda de 200 a 700 nm o mediante irradiación con electrones ricos en energía (irradiación de electrones; 150 a 300 keV). En una forma preferida de realización se usa para el curado por radiación, luz UV en el intervalo de longitud de onda de 200 a 500 nm y en particular de 250 a 400 nm. Como fuentes de radiación sirven por ejemplo lámparas de vapor de mercurio alta presión, láser, lámparas de pulso (luz de relámpago), lámparas de halógeno o irradiadores de excímero. La dosis de radiación comúnmente suficiente para el entrecruzamiento en el curado por UV está en el intervalo de 80 a 3000 mJ/cm<sup>2</sup>. Evidentemente, para el curado son utilizables también varias fuentes de radiación, por ejemplo dos a cuatro. Estas pueden irradiar también en cada caso en diferentes intervalos de longitud de onda.

20 La irradiación puede ser ejecutada también dado el caso bajo exclusión de oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte. Como gases inertes son adecuados preferiblemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o gases de combustión. Además, la irradiación puede ocurrir cubriendo la masa de recubrimiento con medios transparentes. Son medios transparentes por ejemplo láminas de plástico, vidrio o líquidos, por ejemplo agua.

25 Otro objetivo de la invención son masas de recubrimiento curables por radiación, que contienen un uretano(met)acrilato curable por radiación, de acuerdo con la presente invención.

30 Las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención son adecuadas para recubrimientos internos o externos, por consiguiente aquellas aplicaciones, que se dejan a la luz del día, preferiblemente de edificios o partes de edificios, recubrimientos interiores, marcación de calles, recubrimientos para automóviles y aviones. En particular las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención son usadas como lacas para madera o en lacas para madera para los ámbitos interiores, en especial como lacas para parqué.

Otro objetivo de la invención es el uso de masas para recubrimiento de acuerdo con la invención, como lacas para madera para los ámbitos interiores, en particular como lacas para parqué.

En este documento, los datos de porcentajes usados se refieren, en tanto no se indique de otro modo, a porcentajes en peso.

### 35 Ejemplos

Sustancias usadas

Pluriol A18 TERC: producto de adición de 15 mol de óxido de etileno por 1 mol de trimetilpropanoacrilato (Compañía BASF SE)

BADGE: Bisfenol-A-diglicidiléter (Epikote 828 F, diepóxido de la Compañía Momentive común en el mercado)

40 TBABr: bromuro de tetra(n-butil)amonio (catalizador)

BADGDA: Bisfenol-A-diglicidil-diacrilato (Nr. CAS 67952-50-5)

Kerobit: 2,6-ditertiärbutil-p-cresol (Kerobit TBK; estabilizante; compañía BASF)

Hydroxytempo: 4-Hydroxy-TEMPO, (estabilizante; compañía Sigma-Aldrich)

Borchi-Kat 315: neodecanoato de bismuto (catalizador de bismuto) (Compañía Borchers OMG Group)

45 Basonat HI 100: poliisocianato a base de hexametilendiisocianato modificado con isocianurato. (Compañía BASF SE)

Arena normalizada: para la determinación de la resistencia a la abrasión se usó como arena normalizada un

granulado de óxido de aluminio (Alodur ESK 240, compañía Taber Industries)

#### Métodos de medición y evaluación

De manera introductoria se establece que dos de los métodos de prueba descritos a continuación y concretamente "viscosidad" y "formación de gel" caracterizan la estabilidad al almacenamiento. Es decir, idealmente por un lado la viscosidad de las sustancias de acuerdo con la invención, es decir los uretanoacrilatos, debería permanecer también sin modificación después de almacenamiento de meses, lo cual en particular incluye que no ocurre ningún aumento indeseado de la viscosidad, por otro lado en la práctica no debería ocurrir ninguna formación de estructuras sólidas, es decir no deberían formarse partículas sólidas ni debería ocurrir una formación de gel. Por el contrario, para sistemas no estables al almacenamiento, ocurre con el almacenamiento un incipiente autoentrecruzamiento, lo cual repercute negativamente sobre ambos parámetros mencionados, es decir la viscosidad y la formación de gel.

Viscosidad: se midió la viscosidad de las sustancias como tales, con un viscosímetro Brookfield a 25 °C, rata de corte de  $1000 \text{ s}^{-1}$ , de acuerdo con DIN EN ISO 3219/A.3. La viscosidad está indicada en Pascal segundos (PAs). En el marco de los estudios ejecutados la viscosidad es, como se presentó anteriormente, un indicador de la estabilidad al almacenamiento. La viscosidad fue medida por un lado directamente después de la fabricación de las sustancias que van a ser probadas y después nuevamente luego de almacenamiento por 17 días o de 231 días, de las sustancias a 20 °C.

Formación de gel: se entiende por formación de gel aquí por un lado que se forma un gel, por el otro que son visibles partículas sólidas pequeñas. La valoración ocurre visualmente. En el marco de los estudios ejecutados, la formación de gel es como se presentó anteriormente, un indicador de la estabilidad al almacenamiento. El parámetro de formación de gel fue probado por un lado directamente después de la fabricación de las sustancias que van a ser probadas y entonces nuevamente después de almacenamiento por 17 días o después de almacenamiento por 231 días, de las sustancias a 20 °C.

Amortiguación del péndulo (PD): se midió según DIN 53157 la amortiguación del péndulo (frecuentemente denominada también como dureza de péndulo), la denominada dureza de péndulo según König, de recubrimientos que resultaron cuando las sustancias que van a ser probadas y que habían sido curadas mediante irradiación UV, se aplicaron sobre las superficies de sustratos sólidos. En este método la amortiguación del péndulo es indicada en recorridos.

Resistencia a la abrasión: la abrasión es una medida de la resistencia de un recubrimiento. La resistencia a la abrasión fue determinada en la denominada "prueba de arena descendente" como sigue y se indica como mg de pérdida de sustancia por 1000 revoluciones:

Para la prueba de arena descendente se usó un aparato Taber® Abraser, el cual está equipado con un tubo dispensador de arena. Se aplicó la laca formulada (consistente en sustancia de prueba más 4% el fotoiniciador Irgacure 500) con una rasqueta de aplicación sobre un sustrato, en el caso presente de vidrio (espesor de película húmeda = 200µm de espesor de película húmeda). A continuación se curó con UV dos veces con una lámpara CK, 120W, con 5m/min UV, para garantizar un curado completo. Después de acondicionamiento durante 48 horas (T = 23°C, humedad de aire de 50%) se usó en el aparato Taber® Abraser la placa de vidrio recubierta y se hizo rotar con una velocidad constante de 60 revoluciones por minuto. A través del tubo dispensador de arena cayó arena normalizada con una velocidad de 20,7 a 21,0 g por minuto sobre el sustrato recubierto rotativo (= sobre la placa de vidrio recubierta). En el lado opuesto al tubo dispensador de arena se eliminaba nuevamente la arena con un sistema de succión. La abrasión tuvo lugar mediante dos rodillos de cuero, los cuales incorporaban arena sobre el sustrato recubierto antes del sistema de succión y conducían con ello a una pérdida de sustancia de laca. Para determinar el desempeño de la arena descendente, se pesó el sustrato recubierto antes y después de la abrasión (después de 1000 revoluciones) y se determinó la diferencia en mg. Se ejecutó una determinación por triplicado.

#### 45 Ejemplos de fabricación

##### Ejemplo 1 (B1) - de acuerdo con la invención

Etapa (r1): En un aparato con separador de agua se esterificaron 3117 g de Pluriol A18 TERC con 912 g de ácido acrílico y 18,3 g de ácido sulfúrico al 96% (catalizador de esterificación) en 1350 g de metilciclohexano (solvente) a una temperatura interior de 98 a 105 °C. Al respecto, la estabilización ocurrió con 3,6 g de t-butil-p-cresol, 3,6 g de trifenilfosfito, 3,6 g de ácido hipofosforoso, 12,0 g de 4-metoxifenol y 0,111 g de fenotiazina. Después de un tiempo de reacción de 10 horas se añadieron 122,1 g de una solución acuosa al 75% de TBABr y se separó el solvente por destilación al vacío (20 mbar) a 112 °C. El número ácido después de la destilación fue de 45,8 mg de KOH/g. La mezcla de reacción obtenida es denominada como (R1).

Etapa (r2): En un matraz de tres cuellos se hicieron reaccionar 3370 g de la mezcla (M1) de reacción obtenida en la

Etapa (R1), cuyo número ácido era de 45,8 mg de KOH/g, con 460,56 g de BADGE en presencia de 75,83 g de catalizador TBABr a 107-108 °C hasta un número ácido (SZ) de 3,5. La mezcla (R2) de reacción que surgió exhibía los siguientes índices: viscosidad: 0,53 Pas; número de color de yodo: 1,4.

5 Etapa (r3): A 1350 g de la mezcla (R2) de reacción se añadieron a continuación 150 g de BADGDA y se agitó, hasta que surgió una mezcla (M1) homogénea. Después a 350 g de la mezcla (M1) se añadieron 0,39 g de Kerobit, 0,04 g de Hydroxytempo y 0,35 g de Borch Kat 315, de lo cual resultó la mezcla (M2). A esta mezcla (M2) se añadieron a 20 °C a continuación gota a gota 24,50 g de Basonat HI 100. Después se calentó a una temperatura exterior de 80°C hasta una temperatura interior de 60° y después de alcanzar la temperatura interior de 60 °C se retiró el baño de aceite, se dejó enfriar a temperatura ambiente (20 °C).

10 El uretanoacrilato obtenido fue caracterizado como sigue:

Número de color de yodo: 1,8; valor NCO (contenido de NCO libre en %): 0%.

Viscosidad (inmediatamente después de la fabricación): 3,8 Pas

Viscosidad (después de almacenamiento por 231 días a 20 °C): 3,8 Pas

15 Formación de gel (inmediatamente después de la fabricación): homogénea, ninguna formación de gel, ninguna formación de partículas. Formación de gel (después de almacenamiento por 231 días a 20 °C): homogénea, ninguna formación de gel, ninguna formación de partículas.

Los datos de medición respecto a viscosidad y formación de gel prueban una muy sobresaliente estabilidad al almacenamiento durante la totalidad del tiempo de 231 días (33 semanas).

#### **Ejemplo 2 (B2) -para comparación**

20 Como en el Ejemplo 1, sin embargo en la Etapa (r3) como catalizador no se usaron 0,35 g de Borch Kat 315, sino 0,35 g de dibutylestearato.

El uretanoacrilato obtenido fue caracterizado como sigue:

Número de color de yodo: 1,0; valor NCO (contenido de NCO libre en %): 0%.

Viscosidad (inmediatamente después de la fabricación): 3,7 Pas

25 Viscosidad (después de almacenamiento por 17 días a 20 °C): 4,7 Pas

Formación de gel (inmediatamente después de la fabricación): homogénea, ninguna partícula de gel, ninguna formación de partículas. Formación de gel (después de almacenamiento por 17 días a 20 °C): no homogénea, formación de partículas.

30 Los datos de medición respecto a viscosidad y formación de gel prueban que no se da estabilidad al almacenamiento. Ya después de 17 días, por consiguiente sólo un poco más de 2 semanas) la sustancia se mostró como no estable al almacenamiento.

Estudios técnicos de aplicación

#### **Ejemplo de aplicación 1**

Determinación de la resistencia a la abrasión sobre base de la sustancia de acuerdo con el Ejemplo 1

35 Según la forma de operar mencionada anteriormente, se prepararon dos muestras para la prueba Taber® Abraser.

Se combinaron 50 g de la sustancia de acuerdo con el Ejemplo 1 con 2 g de Irgacure 500, se aplicó sobre vidrio con una rasqueta de aplicación de 200µm y de inmediato se curó dos veces con luz UV. Después del acondicionamiento, la película lista exhibía las siguientes propiedades:

Dureza del péndulo (según König, en recorridos): 46 recorridos

40 Abrasión (valor medio de la determinación por triplicado): 15,5 mg

La resistencia a la abrasión fue con ello muy considerablemente mejor que la resistencia a la abrasión según el ejemplo de aplicación 2 (ejemplo de comparación) de abajo.

#### **Ejemplo de aplicación 2**

## ES 2 633 267 T3

Determinación de la resistencia a la abrasión sobre la base de la sustancia de acuerdo con el Ejemplo 2

Se combinaron 50 g de la sustancia de acuerdo con el Ejemplo 2 con 2 g de Irgacure 500, se aplicaron sobre vidrio con una rasqueta de aplicación de 200µm y de inmediato se curó dos veces con luz UV. Después del acondicionamiento, la película lista exhibía las siguientes propiedades:

5 Dureza del péndulo (según König, en recorridos): 44 recorridos

Resistencia a la abrasión (valor medio de determinación por triplicado): 20,3 mg

**REIVINDICACIONES**

1. Uretano(met)acrilatos curables por radiación, que son obtenibles mediante la ejecución de las siguientes etapas:

(r1) reacción parcial de un poliol (A) alcoxilado con ácido (met)acrílico (B) en presencia de por lo menos un catalizador (C) de esterificación y por lo menos un inhibidor (D) de polimerización así como dado el caso un solvente (E) que forma con agua un azeótropo,

(o1) dado el caso eliminación de la mezcla de reacción de al menos una parte del agua que se forma en r1), en la que o1) puede ocurrir durante y/o después de r1),

(o2) dado el caso neutralización de la mezcla de reacción,

(o3) en caso de que se haya usado un solvente (E), dado el caso eliminación de este solvente mediante destilación y/o

(o4) arrastre con un gas inerte bajo las condiciones de reacción,

(r2) reacción de la mezcla de reacción obtenida después de la última de las etapas de reacción precedentes, con un compuesto (G) que exhibe por lo menos dos grupos epóxido, dado el caso en presencia de un catalizador (H) y

(r3) reacción de la mezcla de reacción de (r2) con por lo menos un poliisocianato (J) y por lo menos un hidroxialquil(met)acrilato (K) y dado el caso por lo menos otro(s) uno o varios compuestos (M) que tiene grupos reactivos frente a isocianato, en presencia de un catalizador (L),

con la condición de que el catalizador (L) usado en la etapa (r3) sea un catalizador que contiene bismuto.

2. Uretano(met)acrilatos de acuerdo con la reivindicación 1, en los que el poliol (A) alcoxilado es un producto de adición de 1 a 20 mol de óxido de etileno por 1 mol de un poliol, el cual es elegido de entre el grupo de trimetilolpropano, trimetiloletano y pentaeritritol.

3. Uretano(met)acrilatos de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en las que el compuesto (G) de epóxido es elegido de entre el grupo de bisfenol-A-diglicidiléter, 1,4-butanodiol-diglicidiléter, trimetilolpropanotriglicidiléter y pentaeritritoltetraglicidiléter.

4. Uretano(met)acrilatos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en los que el poliisocianato (J) es elegido de entre el grupo de 2,4- o 2,6-toluilendiisocianato y sus mezclas de isómeros, hexametilendiisocianato, 1,3-bis(isocianato-metil)ciclohexano, isoforondiisocianato o di(isocianatociclohexil)metano.

5. Uretano(met)acrilatos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en los que el hidroxialquil(met)acrilato (K) es elegido de entre el grupo de butanodiol-diglicidiléter-diacrilato y bisfenol-A-diglicidil-diacrilato.

6. Uretano(met)acrilatos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en los que como catalizador (L) que contiene bismuto, se usa neodecanoato de bismuto (III) y/o 2-etilhexanoato de bismuto (III).

7. Procedimiento para la fabricación de uretano(met)acrilatos curables por radiación, en el que se ejecutan la siguiente etapas:

(r1) reacción parcial de un poliol (A) alcoxilado con ácido (met)acrílico (B) en presencia por lo menos un catalizador (C) de esterificación y por lo menos un inhibidor (D) de polimerización así como dado el caso un solvente (E) que forma con agua un azeótropo,

(o1) dado el caso eliminación de la mezcla de reacción de al menos una parte del agua que se forma en r1), en la que o1) puede ocurrir durante y/o después de r1),

(o2) dado el caso neutralización de la mezcla de reacción,

(o3) en caso de que se haya usado un solvente (E), dado el caso eliminación de este solvente mediante destilación y/o

(o4) arrastre con un gas inerte bajo las condiciones de reacción,

(r2) reacción de la mezcla de reacción obtenida después de la última de las etapas de reacción precedentes, con un compuesto (G) que exhibe por lo menos dos grupos epóxido, dado el caso en presencia de un catalizador (H) y

(r3) reacción de la mezcla de reacción de (r2) con por lo menos un poliisocianato (J) y por lo menos un hidroxialquil(met)acrilato (K) y dado el caso por lo menos otro(s) uno o varios compuestos (M) que tiene grupos

reactivos frente a isocianato, en presencia de un catalizador (L),

con la condición de que el catalizador (L) usado en la etapa (r3) sea un catalizador que contiene bismuto.

- 5 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el polioliol (A) alcoxlado es un producto de adición de 1 a 20 mol de óxido de etileno a 1 mol de un polioliol, el cual es elegido de entre el grupo de trimetilolpropano, trimetiloletano y pentaeritritol.
9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en el que se elige el compuesto (G) de epóxido de entre el grupo de bisfenol-A diglicidiléter, 1,4-butanodiol-diglicidiléter, trimetilolpropanotriglicidiléter y pentaeritritoltetraglicidiléter.
- 10 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, en el que se elige el poliisocianato (J) de entre el grupo de 2,4- o 2,6-toluilen-diisocianato y sus mezclas de isómeros, hexametilendiisocianato, 1,3-bis(isocianato-metil)ciclohexano, isoforondiisocianato o di(isocianatociclohexil)metano.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 10, en el que se elige el hidroxialquil(met)acrilato (K) de entre el grupo de butanodiol-diglicidiléter-diacrilato y bisfenol-A-diglicidil-diacrilato.
- 15 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 11, en el que como catalizador (L) que contiene bismuto se usa neodecanoato de bismuto (III) y/o 2-etilhexanoato de bismuto (III).
13. Masas para recubrimiento curables por radiación, que contienen un uretano(met)acrilato curable por radiación, de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes.
14. Uso de las masas de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 13 como lacas para madera para los espacios interiores.