

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 649**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01)
C08G 18/67	(2006.01)
C08G 18/75	(2006.01)
C08G 18/08	(2006.01)
C08G 18/28	(2006.01)
C09D 175/16	(2006.01)
C08G 18/34	(2006.01)
C08L 75/16	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2014 PCT/EP2014/071909**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2015 WO15055591**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2014 E 14783655 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 3058008**

54 Título: **Uso de acrilatos de poliuretano emulsionables en agua**

30 Prioridad:

16.10.2013 EP 13188798

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERGER, SEBASTIAN;
THÜRY, PETER;
NEUMANN, SUSANNE y
BURKHARDT, UWE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 640 649 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

Uso de acrilatos de poliuretano emulsionables en agua

5 La presente invención se refiere al uso de acrilatos de poliuretanos emulsionables en agua estables al almacenamiento. Los (met)acrilatos de uretano preparables de acuerdo con la invención son aquellos que comprenden al menos un polialquilenglicol y que pueden por lo tanto dispersarse o diluirse en agua. Son conocidos procedimientos para preparar (met)acrilatos de uretano solubles, diluibles o emulsionables en agua curables por radiación. La hidrofiliía de tales (met)acrilatos de uretano está basada en la solubilidad en agua de la cadena de polietilenglicol. Esta confiere solubilidad en agua al (met)acrilato de uretano. Además, la solubilidad en agua puede aumentarse incorporando monómeros que tengan cada uno funciones ácidas o básicas al polímero, como resultado de lo cual se forma una sal interna que da como resultado una solubilidad en agua elevada.

10 Los acrilatos de uretano dispersables en agua son ya conocidos, por ejemplo, por los documentos EP-A 98.752 o DE-A 2.936.039. La hidrofiliía de estos sistemas conocidos está basada en la presencia de sitios iónicos, especialmente de grupos carboxilato o sulfonato, que tienen cationes de metal alcalino o iones de amonio como contraiones.

15 Es una desventaja en el uso de acrilatos de uretano dispersables en agua que las dispersiones acuosas se separan en el transcurso del almacenamiento, especialmente cuando se diluyen o mezclan con otras dispersiones.

Existe por tanto la necesidad de (met)acrilatos de uretano que tengan una elevada estabilidad al almacenamiento.

20 Los (met)acrilatos de uretano solubles en agua de la invención son poliuretanos que tienen grupos (met)acrilato, unidades de óxido de alquileo incorporadas a cadenas de poliéter y preferiblemente grupos salinos internos, estando preparados estos poliuretanos mediante un procedimiento específico. Son conocidos poliuretanos hidrófilos de esta clase, por ejemplo, por "Polymer Science USSR", volumen 15, nº 4, mayo de 1974, páginas 814-822, y los documentos EP-A-0.168.173, EP-A-0.154.237, EP-A-0.021.824 o EP-A-0.381.862 y por Journal of Applied Polymer Science, vol. 84, 1818-1831 (2002).

25 El documento EP 613915 A1 divulga (met)acrilatos de uretano que comprenden un polietilenglicol como diol difuncional y alcoholes que contienen grupos ácido para conseguir dispersabilidad como componentes de formación.

El documento WO 2008/148739 A divulga (met)acrilatos de uretano emulsionables en agua que exhiben propiedades de amarilleamiento favorables.

30 Es una desventaja de los (met)acrilatos de uretano descritos en los documentos que tienen tendencia a separarse cuando se almacenan durante un periodo prolongado o, cuando se mezclan con otras dispersiones, conducen a precipitados o sedimento.

Era un objeto de la presente invención desarrollar (met)acrilatos de uretano solubles o emulsionables en agua curables por radiación para uso en composiciones de recubrimiento que sean estables al almacenamiento, dilución y/o mezclado con otras dispersiones.

35 Se consiguió el objeto mediante el uso de (met)acrilatos de uretano (A) en composiciones de recubrimiento que comprenden como componentes de formación,

(a) al menos un isocianato que tiene al menos 2 funciones isocianato,

(b) al menos un poli(óxido de alquileo)-poliéter que tiene al menos 2 funciones hidroxilo,

(c) al menos un (met)acrilato hidroxifuncional que tiene exactamente una función hidroxilo y al menos una función (met)acrilato,

40 (d) al menos un compuesto que tiene al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos una función ácida,

(e) opcionalmente al menos un compuesto que tiene al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo básico para la neutralización de los grupos ácidos del componente (d),

(f1) al menos un poli(óxido de alquileo)-polieteralcohol monofuncional que tiene un peso molecular medio numérico Mn de al menos 600 g/mol,

45 (f2) opcionalmente, al menos un monoalcohol (f2) que tiene exactamente una función hidroxilo y ningún grupo funcional adicional más allá de ese,

(g) opcionalmente al menos una diamina o poliamina,

(h) opcionalmente al menos una amina primaria o secundaria (h) para la activación de los grupos (met)acrilato.

Se divulga un procedimiento para preparar los (met)acrilatos de uretano de la invención en que, de los componentes

(a) a (g), se cargan inicialmente al menos en parte los componentes (b), (c), (d), (f1) y, si están presentes, (e), (f2) y/o (g), y se añade el isocianato (a) a esta mezcla de componentes cargados inicialmente.

El (met)acrilato de uretano (A) puede prepararse inicialmente en presencia de al menos un diluyente reactivo (B) y/u opcionalmente en presencia de al menos un disolvente.

- 5 Los (met)acrilatos de uretano (A) así obtenidos tienen una estabilidad mejorada en dispersión acuosa en un amplio intervalo de dilución, temperatura y pH. Al mismo tiempo, se mantienen esencialmente las propiedades de los recubrimientos, especialmente la adhesión sobre el sustrato.

De forma particularmente ventajosa, las mezclas obtenibles mediante el procedimiento descrito anteriormente, particularmente las mezclas obtenidas mediante el procedimiento descrito anteriormente, pueden usarse como imprimador, particularmente como imprimador de adhesión para madera y sustratos que contienen madera.

10 El componente (a) es al menos uno, preferiblemente exactamente un isocianato que tiene al menos 2 funciones isocianato, preferiblemente 2 a 3 y más preferiblemente exactamente 2 funciones isocianato.

15 Los isocianatos usados pueden ser poliisocianatos o preferiblemente diisocianatos monoméricos, que pueden ser aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, a lo que se hace referencia en este documento como (ciclo)alifático para resumir.

Son isocianatos aromáticos aquellos que comprenden al menos un sistema de anillo aromático, es decir tanto compuestos puramente aromáticos como aralifáticos.

Son isocianatos cicloalifáticos aquellos que comprenden al menos un sistema de anillo cicloalifático.

20 Son isocianatos alifáticos aquellos que comprenden exclusivamente cadenas lineales o ramificadas, en otras palabras, compuestos acíclicos.

Los isocianatos monoméricos son preferiblemente diisocianatos que portan exactamente dos grupos isocianato.

25 En principio, son también una opción los isocianatos superiores que tienen una media de más de 2 grupos isocianato. Los ejemplos adecuados de estos incluyen triisocianatos tales como triisocianatononano, 2,4,6-triisocianatotolueno, trifenilmetanotriisocianato o 2,4,4'-triisocianatodifeniléter, o mezclas de diisocianatos, triisocianatos y poliisocianatos superiores que se obtienen, por ejemplo, por fosgenación de los correspondientes condensados de anilina/formaldehído y constituyen polifenil-poliisocianatos que tienen puentes metileno.

Estos isocianatos monoméricos no incluyen esencialmente productos de reacción de los grupos isocianato consigo mismos.

30 Los isocianatos monoméricos son preferiblemente isocianatos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono. Son ejemplos de diisocianatos típicos diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de tetrametileno, 1,5-diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno (1,6-diisocianatohexano), diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de tetradecametileno, derivados de diisocianato de lisina, diisocianato de trimetilhexano o diisocianato de tetrametilhexano, 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-trimethyl-5-(isocianatometil)ciclohexano (diisocianato de isoforona), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4- o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, y también mezclas isoméricas de 3 (o 4),8 (o 9)-bis(isocianatometil)tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, y también diisocianatos aromáticos tales como 2,4- o 2,6-diisocianato de tolieno y las mezclas isoméricas del mismo, diisocianato de m- o p-xilileno, 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano y las mezclas isoméricas de los mismos, 1,3- o 1,4-diisocianato de fenileno, 2,4-diisocianato de 1-clorofenileno, 1,5-diisocianato de naftileno, 4,4'-diisocianato de difenileno, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetilbifenilo, 4,4'-diisocianato de 3-metildifenilmetano, diisocianato de tetrametilxilileno, 1,4-diisocianatobenceno o 4,4'-diisocianato de difeniléter.

35 Son isocianatos (ciclo)alifáticos particularmente preferidos diisocianato de 1,6-hexametileno, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, diisocianato de isoforona y 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, dándose una preferencia muy particular a diisocianato de isoforona y diisocianato de 1,6-hexametileno, y preferencia especial a diisocianato de isoforona.

40 Son isocianatos aromáticos preferidos diisocianato de 2,4- o 2,6-tolileno y mezclas isoméricas de los mismos, y también 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano y mezclas isoméricas de los mismos, dándose particular preferencia a diisocianato de 2,4- o 2,6-tolileno y mezclas isoméricas de los mismos a una relación de aproximadamente 80:20. Es también concebible usar diisocianato de 2,4-tolileno puro.

50 Es también posible que estén presentes mezclas de los isocianatos mencionados.

El diisocianato de isoforona está habitualmente en forma de una mezcla, específicamente una mezcla de los isómeros cis y trans, generalmente a una proporción de aproximadamente 60:40 a 80:20 (p/p), preferiblemente a una proporción de aproximadamente 70:30 a 75:25, y más preferiblemente a una proporción de aproximadamente

75:25.

El 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano puede estar igualmente en forma de una mezcla de los diferentes isómeros cis y trans.

5 Para la presente invención, es posible usar no solo aquellos diisocianatos que se obtienen por fosgenación de las correspondientes aminas, sino también aquellos que se preparan sin el uso de fosgeno, es decir por procedimientos exentos de fosgeno. Según los documentos EP-A-0.126.299 (US 4.596.678), EP-A-126.300 (US 4.596.679) y EP-A-355.443 (US 5.087.739), pueden prepararse por ejemplo diisocianatos (ciclo)alifáticos tales como 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatos alifáticos isoméricos que tienen 6 átomos de carbono en el radical alquileo, 4,4'-o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano y 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isofoforona o IPDI), por ejemplo, haciendo reaccionar las diaminas (ciclo)alifáticas con, por ejemplo, urea y alcoholes, dando ésteres biscarbámicos (ciclo)alifáticos, y sometiendo dichos ésteres a escisión térmica hasta los correspondientes diisocianatos y alcoholes. La síntesis se efectúa habitualmente de forma continua en un procedimiento en circulación y opcionalmente en presencia de ésteres carbámicos no N-sustituídos, carbonatos de dialquilo y otros subproductos reciclados del procedimiento de reacción.

15 Los diisocianatos obtenidos de este modo contienen generalmente una fracción muy baja o incluso incuantificable de compuestos clorados, lo que es ventajoso, por ejemplo, en aplicaciones de la industria electrónica.

20 En una realización de la presente invención, los isocianatos usados tienen un contenido de cloro hidrolizable total de menos de 200 ppm, preferiblemente de menos de 120 ppm, más preferiblemente de menos de 80 ppm, aún más preferiblemente de menos de 50 ppm, en particular de menos de 15 ppm y especialmente de menos de 10 ppm. Este puede medirse, por ejemplo, por el procedimiento ASTM D4663-98. Sin embargo, también es posible por supuesto usar isocianatos monoméricos que tienen un mayor contenido de cloro, por ejemplo, hasta 500 ppm.

25 Es por supuesto también posible usar mezclas de aquellos isocianatos monoméricos que se han obtenido mediante reacción de las diaminas (ciclo)alifáticas con, por ejemplo, urea y alcoholes, y escisión de los ésteres biscarbámicos (ciclo)alifáticos obtenidos con aquellos diisocianatos que se han obtenido por fosgenación de las correspondientes aminas.

Es también concebible, aunque menos preferido, el uso de poliisocianatos además o en lugar de isocianatos monoméricos.

Los poliisocianatos, que pueden formarse oligomerizando los isocianatos monoméricos, se caracterizan generalmente como sigue:

30 La funcionalidad de NCO media de tales compuestos es generalmente de al menos 1,8 y puede ser de hasta 8, preferiblemente de 2 a 5 y más preferiblemente de 2,4 a 4.

El contenido de grupos isocianato después de la oligomerización, calculado como NCO= 42 g/mol, es generalmente de 5 a 25 % en peso.

Preferiblemente, los poliisocianatos son los siguientes compuestos:

35 1) Poliisocianatos que tienen grupos isocianurato y derivan de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Se da aquí particular preferencia a los correspondientes isocianatoisocianuratos alifáticos y/o cicloalifáticos y, en particular, a aquellos basados en diisocianato de hexametileno y diisocianato de isofoforona. Estos isocianuratos presentes son, en particular, isocianuratos de trisisocianatoalquilo y/o trisisocianatocicloalquilo que son trímeros cíclicos de los diisocianatos, o son mezclas con sus homólogos superiores que contienen más de un anillo isocianurato. Los isocianuratos tienen generalmente un contenido de NCO de 10 a 30 % en peso, en particular de 15 a 25 % en peso, y una funcionalidad de NCO media de 2,6 a 8.

40 2) Poliisocianatos que tienen grupos uretdiona con grupos isocianato unidos aromática, alifática y/o cicloalifáticamente, preferiblemente unidos alifática y/o cicloalifáticamente, y en particular aquellos derivados de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isofoforona. Los diisocianatos de uretdiona son productos cíclicos de la dimerización de diisocianatos. Los poliisocianatos que tienen grupos uretdiona se obtienen en el contexto de esta invención en una mezcla con otros poliisocianatos, especialmente aquellos mencionados en 1). Con este fin, se convierten los diisocianatos en condiciones de reacción en que se formen tanto grupos uretdiona como otros poliisocianatos, o se forman primero los grupos uretdiona y se convierten posteriormente estos en los otros poliisocianatos, o se convierten primero los diisocianatos en los otros poliisocianatos y se convierten estos en productos que contienen grupos uretdiona.

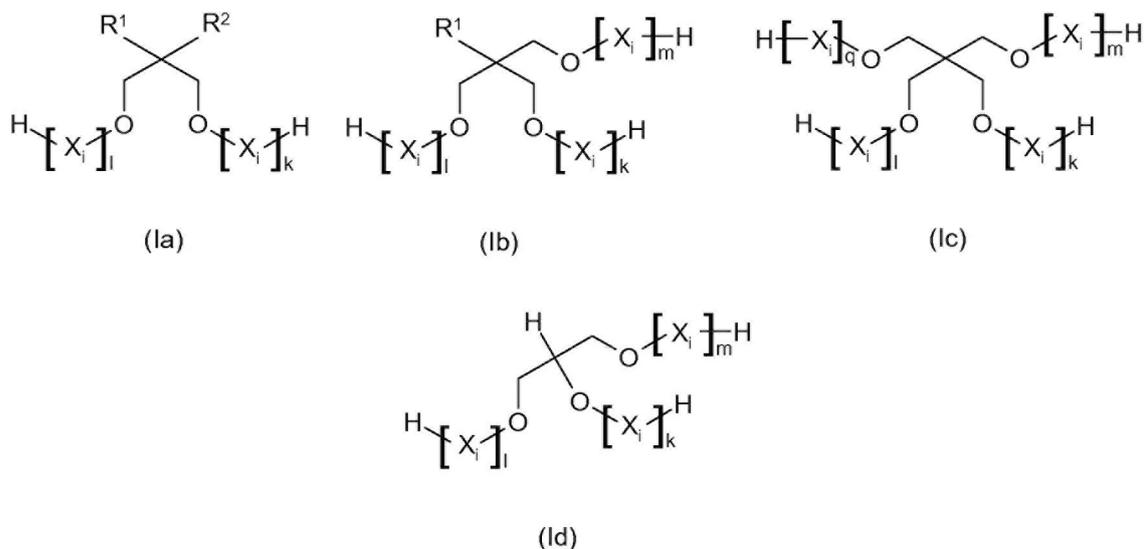
50 3) Poliisocianatos que contienen un grupo biuret que tienen unidos aromática, cicloalifática o alifáticamente, preferiblemente unidos cicloalifática o alifáticamente, grupos isocianato, especialmente tris(6-isocianatohexil)biuret o mezclas de los mismos con homólogos superiores de los mismos. Estos poliisocianatos que tienen grupos biuret tienen generalmente un contenido de NCO de 18 a 22 % en peso y una funcionalidad de NCO media de 2,8 a 6.

- 4) Poliisocianatos que contienen un grupo uretano y/o alofanato que tienen unidos aromática, alifática o cicloalifáticamente, preferiblemente unidos alifática o cicloalifáticamente, grupos isocianato como, por ejemplo, por reacción de cantidades en exceso de diisocianato, por ejemplo, diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona, con alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados. Estos poliisocianatos que tienen grupos uretano y/o alofanato tienen generalmente un contenido de NCO de 12 a 24 % en peso y una funcionalidad de NCO media de 2,5 a 4,5. Tales poliisocianatos que contienen un grupo uretano y/o alofanato pueden prepararse sin catálisis o preferiblemente en presencia de catalizadores, por ejemplo carboxilatos o hidróxidos de amonio, o catalizadores de alofanatización, por ejemplo compuestos de Zn(II), en cada caso en presencia de alcoholes monohidroxilados, dihidroxilados o polihidroxilados, preferiblemente monohidroxilados.
- 5) Poliisocianatos que comprenden grupos oxadiazintriona, derivados preferiblemente de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona. Tales poliisocianatos que comprenden grupos oxadiazintriona son obtenibles a partir de diisocianato y dióxido de carbono.
- 6) Poliisocianatos que comprenden grupos iminoxadiazindiona, derivados preferiblemente de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona. Tales poliisocianatos que comprenden grupos iminoxadiazindiona son preparables a partir de diisocianatos mediante catalizadores específicos.
- 7) Poliisocianatos modificados con uretonimina.
- 8) Poliisocianatos modificados con carbodiimida.
- 9) Poliisocianatos hiperramificados, de la clase conocida por ejemplo por los documentos DE-A1 10013186 o DE-A1 10013187.
- 10) Prepolímeros de poliuretano-poliisocianato, a partir de diisocianatos y/o poliisocianatos con alcoholes.
- 11) Prepolímeros de poliurea-poliisocianato.
- 12) Los poliisocianatos 1)-11), preferiblemente 1), 3), 4) y 6), después de la preparación de los mismos, pueden convertirse en poliisocianatos que contienen un grupo biuret o un grupo uretano/alofanato que tienen unidos aromática, cicloalifática o alifáticamente, preferiblemente unidos (ciclo)alifáticamente, grupos isocianato. Los grupos biuret se forman, por ejemplo, mediante la adición de agua o reacción con aminas. Los grupos uretano y/o alofanato se forman mediante reacción con alcoholes monohidroxilados, dihidroxilados o polihidroxilados, preferiblemente monohidroxilados, opcionalmente en presencia de catalizadores adecuados. Estos poliisocianatos que contienen un grupo biuret o uretano/alofanato tienen generalmente un contenido de NCO de 18 a 22 % en peso y una funcionalidad de NCO media de 2,8 a 6.
- 13) Poliisocianatos modificados hidrófilamente, es decir poliisocianatos que, así como los grupos descritos en 1-12, comprenden aquellos que surgen en un sentido formal mediante la adición de moléculas que tienen grupos reactivos con NCO y grupos hidrofílicos a los grupos isocianato de las moléculas anteriores. Los últimos son grupos no iónicos tales como alquilpoli(óxido de etileno) y/o grupos iónicos derivados de ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico o ácidos sulfónico o sales de los mismos.
- 14) Poliisocianatos modificados para aplicaciones de curado dual, es decir poliisocianatos que, así como los grupos descritos en 1-2, comprenden aquellos que surgen en un sentido formal mediante la adición de moléculas que tienen grupos reactivos con NCO y grupos reticulables por UV o radiación actínica a los grupos isocianato de las moléculas anteriores. Estas moléculas son, por ejemplo, (met)acrilatos de hidroxialquilo y otros compuestos de hidroxivinilo.
- Los diisocianatos o poliisocianatos enumerados anteriormente pueden estar también al menos parcialmente en forma bloqueada.
- Las clases de compuesto usadas para bloquear se describen en D. A. Wicks, Z. W. Wicks, Progress in Organic Coatings, 36, 148-172 (1999), 41, 1-83 (2001) y 43, 131-140 (2001).
- Son ejemplos de clases de compuesto usadas para bloquear fenoles, imidazoles, triazoles, pirazoles, oximas, N-hidroximidias, ésteres hidroxibenzoicos, aminas secundarias, lactamas, cetonas cíclicas CH-ácidas, ésteres malónicos o acetoacetatos de alquilo.
- En una realización preferida de la presente invención, se selecciona el poliisocianato del grupo consistente en isocianuratos, biuret, uretanos y alofanatos, preferiblemente del grupo consistente en isocianuratos, uretanos y alofanatos, más preferiblemente del grupo consistente en isocianuratos y alofanatos, y es especialmente un poliisocianato que contiene grupos isocianurato.
- En una realización que debería mencionarse, el poliisocianato comprende poliisocianatos que comprenden grupos isocianurato y derivan de diisocianato de 1,6-hexametileno.
- En una realización adicional, el poliisocianato es una mezcla de poliisocianatos que comprende grupos isocianurato y derivan de diisocianato de 1,6-hexametileno y de diisocianato de isoforona.

5 En una realización particularmente preferida, el poliisocianato es una mezcla que comprende poliisocianatos de baja viscosidad, preferiblemente poliisocianatos que comprenden grupos isocianurato que tienen una viscosidad de 600-1500 mPa·s, especialmente menor de 1200 mPa·s, uretanos y/o alofanatos de baja viscosidad que tienen una viscosidad de 200-1600 mPa·s, especialmente de 600-1500 mPa·s y/o poliisocianatos que comprenden grupos iminooxadiazindiona.

El componente (b) es al menos uno, preferiblemente exactamente un poli(óxido de alquileo)-poliéter que tiene al menos 2 funciones hidroxilo, preferiblemente de 2 a 4 funciones hidroxilo, más preferiblemente de 2 a 3 funciones hidroxilo y lo más preferiblemente exactamente 2 funciones hidroxilo.

Por ejemplo, el componente (b) puede comprender dioles o polioles alcoxilados de fórmula (la) a (ld)



10 en que
 R¹ y R² son cada uno independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈ opcionalmente sustituido con arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos,

15 k, l, m, q son cada uno independientemente un entero de 1 a 15, preferiblemente 1 a 10 y más preferiblemente 1 a 7, y

cada X_i para i= 1 a k, 1 a l, 1 a m y 1 a q puede seleccionarse independientemente 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-, preferiblemente del grupo de -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- y -CH(CH₃)-CH₂-O-, y más preferiblemente -CH₂-CH₂-O-,

20 en que Ph es fenilo y Vin es vinilo.

En estas fórmulas, alquilo C₁-C₁₈ opcionalmente sustituido con arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos es, 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, preferiblemente metilo, etilo o n-propilo, lo más preferiblemente metilo o etilo.

25 Los compuestos (b) preferidos, sin embargo, son polialquilenéteres que tienen exactamente 2 funciones hidroxilo, formadas esencialmente, preferiblemente exclusivamente, en un sentido formal por óxido de etileno y/u óxido de propileno. Los compuestos de esta clase se hacen frecuentemente referencia como polietilenglicoles/polipropilenglicoles, o generalmente polialquilenglicoles.

La estructura de tales polialquilenglicoles es generalmente como sigue:



en que

X_i para cada i= 1 a n puede seleccionarse independientemente del grupo consistente en -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- y -CH(CH₃)-CH₂-O- y más preferiblemente -CH₂-CH₂-O-, y

ES 2 640 649 T3

n puede ser un entero de 5 a 60, preferiblemente 7 a 50 y más preferiblemente 10 a 45.

El peso molecular medio numérico M_n está preferiblemente entre 500 y 2000 g/mol. Los índices de OH (por la norma DIN 53240, procedimiento potenciométrico) están preferiblemente dentro del intervalo de aproximadamente 20 a 300 mg de KOH/g de polímero.

- 5 La reacción de los alcoholes o agua con un óxido de alquileo es conocida de por sí por los especialistas en la materia. Pueden encontrarse los posibles modos de realizar la reacción en Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry]", 4ª edición, 1979, Thieme Verlag Stuttgart, ed.: Heinz Kropf, volumen 6/1 a, parte 1, páginas 373 a 385.

La preparación se realiza preferiblemente como sigue:

- 10 Se carga inicialmente el alcohol polihidroxiado o agua, opcionalmente disuelto en un disolvente adecuado, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, tetrahidrofurano, hexano, pentano o éter de petróleo, a temperaturas entre 0 y 120 °C, preferiblemente entre 10 y 100 °C y más preferiblemente entre 20 y 80 °C, preferiblemente bajo un gas protector, por ejemplo, nitrógeno. Se dosifica a esta carga inicial, continuamente o en porciones, el óxido de alquileo, opcionalmente a una temperatura de -30 a 50 °C, disuelto en uno de los disolventes anteriormente
- 15 mencionados con buen mezclado, de tal modo que la temperatura de la mezcla de reacción se mantenga entre 120 y 180 °C, preferiblemente entre 120 y 150 °C. Esta reacción puede tener lugar bajo una presión de hasta 600 kPa, preferiblemente hasta 300 kPa y más preferiblemente hasta 100 kPa.

- La cantidad de óxido de alquileo se ajusta de tal modo que, por mol de alcohol polihidroxiado, se dosifican hasta (1,1 x (k + l + m + q)) mol de óxido de alquileo, preferiblemente hasta (1,05 x (k + l + m + q)) mol de óxido de alquileo y más preferiblemente (k + l + m + q) mol de óxido de alquileo, en que k, l, m y q son como se definen cada uno anteriormente.
- 20

- Opcionalmente, es posible añadir hasta un 50 % en moles, basado en el alcohol polihidroxiado, más preferiblemente hasta un 25 % en moles y lo más preferiblemente hasta un 10 % en moles, de un catalizador para aceleración, por ejemplo agua (si no está presente en cualquier caso como materia prima en la mezcla de reacción),
- 25 monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dimetilaminoetanolamina, etilenglicol o dietilenglicol, y también hidróxidos o alcóxidos de metal alcalino o hidrotalcita, preferiblemente hidróxidos de metal alcalino en agua.

- Tras la terminación de la adición dosificada del óxido de alquileo, se permite generalmente continuar la reacción durante 10 a 500 min, preferiblemente 20 a 300 min, más preferiblemente de 30 a 180 min, a temperaturas entre 30 y 220 °C, preferiblemente de 80 a 200 °C y más preferiblemente de 100 a 180 °C, en el curso de la cual la
- 30 temperatura puede continuar igual o elevarse por etapas o continuamente.

La conversión de óxido de alquileo es preferiblemente de al menos un 90 %, más preferiblemente de al menos un 95 % y lo más preferiblemente de al menos un 98 %. Cualquier residuo de óxido de alquileo puede arrastrarse pasando un gas, por ejemplo, nitrógeno, helio, argón o vapor, a través de la mezcla de reacción.

- La reacción puede desarrollarse, por ejemplo, por lotes, de forma semicontinua o continua en un reactor agitado o si
- 35 no continua en un reactor tubular con mezcladores estáticos.

Preferiblemente, la reacción se realiza enteramente en la fase líquida. El producto de reacción formado puede elaborarse adicionalmente en forma cruda o procesada.

Si se desea el uso adicional en forma pura, el producto puede purificarse, por ejemplo, mediante cristalización y/o separación sólido/líquido.

- 40 Los rendimientos son generalmente de más de un 75 %, habitualmente más de un 80 %, y frecuentemente más de un 90 %.

- Si la reacción se realiza con un catalizador básico, por ejemplo, hidróxidos de metal alcalino, preferiblemente hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, puede ser aconsejable neutralizar posteriormente los residuos de catalizador aún presentes después de la reacción con ácido acético, por ejemplo. El resultado de esto es que el acetato de metal alcalino sigue presente en el polialquilenglicol, y este puede ser catalíticamente activo en conversiones posteriores. También es posible retirar el acetato de metal alcalino presente, por ejemplo, por
- 45 tratamiento con un intercambiador iónico.

- El componente (c) es al menos uno, preferiblemente 1 a 2, más preferiblemente exactamente un (met)acrilato hidroxifuncional que tiene exactamente una función hidroxilo y al menos una, preferiblemente 1 a 3, más preferiblemente exactamente una función (met)acrilato.
- 50

Los componentes (c) pueden ser ésteres parciales de ácido acrílico o ácido metacrílico con dioles o polioles que tienen preferiblemente de 2 a 20 átomos de carbono y al menos dos grupos hidroxilo, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,1-dimetil-1,2-etanodiol, dipropilenglicol,

5 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, poliTHF que tiene una masa molar de entre 162 y 2000, poli-1,3-propanodiol que tiene una masa molar de entre 134 y 400 o polietilenglicol que tiene una masa molar de entre 238 y 458. Además, también es posible usar ésteres o amidas de ácido (met)acrílico con aminoalcoholes, siendo ejemplos 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.

10 Son ejemplos de amidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados hidroxialquil(met)acrilamidas tales como N-hidroximetilacrilamida, N-hidroximetilmetacrilamida, N-hidroxietilacrilamida, N-hidroxietilmetacrilamida y 5-hidroxil-3-oxapentil(met)acrilamida.

15 Se da preferencia a usar (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-hexanodiol, di(met)acrilato de glicerilo, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritilo, 2-hidroxietil(met)acrilamida, 2-hidroxipropil(met)acrilamida y 3-hidroxipropil(met)acrilamida. Se da preferencia particular a acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo, monoacrilato de 1,4-butanodiol, (met)acrilato de 3-(acrililoixi)-2-hidroxipropilo y los monoacrilatos de polietilenglicol de masa molar 106 a 238.

Se da muy particular preferencia al acrilato de 2-hidroxietilo.

20 El componente (c) puede comprender también mezclas de grado técnico de la acrilación de trimetilolpropano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano o dipentaeritritol. Estas son habitualmente mezclas de polioles acrilados completa e incompletamente. En ese caso, serían preferibles mezclas técnicas de la acrilación de pentaeritritol que tienen habitualmente un índice de OH según la norma DIN 53240 de 99 a 115 mg de KOH/g y están compuestas predominantemente por triacrilato de pentaeritritilo y tetraacrilato de pentaeritritilo, y pueden comprender también cantidades minoritarias de diacrilato de pentaeritritilo. Esto tiene la ventaja de que el tetraacrilato de pentaeritritilo no se incorpora al poliuretano de la invención, sino que en lugar de ello funciona simultáneamente como diluyente reactivo (B).

30 El componente (d) es al menos uno, preferiblemente exactamente un compuesto que tiene al menos uno, por ejemplo 1 a 3, más preferiblemente 2 a 3 y lo más preferiblemente exactamente 2 grupos reactivos con isocianato y al menos una, preferiblemente exactamente una función ácida.

Los grupos ácidos útiles incluyen grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico, preferiblemente grupos ácido carboxílico.

Los grupos reactivos frente a grupos isocianato se seleccionan de hidroxilo, mercapto y grupos amino primarios y/o secundarios, preferiblemente grupos hidroxilo y grupos amino primarios y/o secundarios.

35 Los compuestos (d) útiles incluyen especialmente ácidos monomercaptocarboxílicos, monohidroxicarboxílicos y monoaminocarboxílicos e iminocarboxílicos alifáticos y los correspondientes ácidos sulfónicos, tales como ácido mercaptoacético (ácido tioglicólico), ácido mercapropiónico, ácido mercaptosuccínico, ácido hidroxiacético, ácido hidroxipropiónico (ácido láctico), ácido hidroxisuccínico, ácido hidroxipiválico, ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxidodecanoico, ácido 12-hidroxisteárico, ácido hidroxietanosulfónico, ácido hidroxipropanosulfónico, ácido mercaptoetanosulfónico, ácido mercaptopropanosulfónico, ácido aminoetanosulfónico, ácido aminopropanosulfónico, glicina (ácido aminoacético), ácido N-ciclohexilaminoetanosulfónico, ácido N-ciclohexilaminopropanosulfónico o ácido iminodiacético.

Se da preferencia a ácido dimetilolpropiónico y ácido dimetilolbutírico, y preferencia particular a ácido dimetilolpropiónico.

45 Además, los compuestos (d) pueden ser también diaminas o poliaminas que a su vez portan un grupo ácido libre o neutralizado, por ejemplo, un grupo carboxilo o sulfo.

Se da particular preferencia a las sales de amonio o metal alcalino de (N-(2'-carboxietil)etilendiamina) del ácido 6-amino-4-azahexanocarboxílico y (N-(2'-sulfoetil)etilendiamina) del ácido 5-amino-3-azapentanosulfónico, preferiblemente las sales de sodio, amonio o potasio de las mismas, más preferiblemente las sales de sodio de las mismas.

La ventaja de estos compuestos es que, análogamente a los compuestos (g), conducen a un aumento de la masa molar del (met)acrilato de uretano y simultáneamente portan un grupo activo de dispersión.

55 En una realización preferida de la presente invención, se usan tanto un compuesto seleccionado del grupo consistente en ácido dimetilolpropiónico y ácido dimetilolbutírico, preferiblemente ácido dimetilolpropiónico, como un compuesto seleccionado del grupo consistente en (N-(2'-carboxietil)etilendiamina) del ácido 6-amino-4-

azahexanocarboxílico y (N-(2'-sulfoetil)etilendiamina) del ácido 5-amino-3-azapentanosulfónico, preferiblemente (N-(2'-carboxietil)etilendiamina) del ácido 6-amino-4-azahexanocarboxílico.

5 El componente opcional (e) es al menos uno, preferiblemente exactamente un compuesto que tiene al menos uno, por ejemplo 1 a 3, más preferiblemente 2 a 3 y lo más preferiblemente exactamente 2 grupos reactivos con isocianato, y al menos uno, preferiblemente exactamente un grupo básico capaz de neutralizar los grupos ácidos del componente (d).

10 Los grupos básicos útiles incluyen aminas, por ejemplo, aminas primarias, secundarias o terciarias, dándose particular preferencia a las aminas terciarias. Se da preferencia a la neutralización o neutralización parcial de los grupos ácidos en (d) con aminas, tales como con etanolamina o dietanolamina, o trietanolamina o 2-propanolamina o dipropanolamina o tripropanolamina, y especialmente con aminas terciarias tales como trietilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina o dietiletanolamina. Se da particular preferencia a N-metildietanolamina y N-etildietanolamina. Las cantidades de grupos básicos unidos químicamente introducidos y la extensión de la neutralización de los grupos ácidos (que es habitualmente de 40 a 100 % basada en equivalentes) deberían ser preferiblemente suficientes para asegurar la dispersión de los poliuretanos en un medio acuoso, con lo que está familiarizado el
15 especialista en la materia.

20 En lugar de o además del componente (e), puede ser posible usar también grupos ácidos con bases inorgánicas u orgánicas que carecen de grupos reactivos con isocianato, tales como hidróxidos, óxidos, carbonatos e hidrogenocarbonatos de metal alcalino y metal alcalinotérreo y amonio o aminas terciarias para neutralización o neutralización parcial. Se da preferencia a la neutralización o neutralización parcial con hidróxido de sodio o hidróxido de potasio o aminas terciarias tales como trietilamina, tri-n-butilamina o etildiisopropilamina. Las cantidades de grupos ácido unidos químicamente introducidos y la extensión de la neutralización de los grupos ácidos (que es habitualmente de 40 a 100 % basada en equivalentes) debería ser preferiblemente suficiente para asegurar la dispersión de los poliuretanos en un medio acuoso, con lo que está familiarizado el especialista en la materia.

25 El componente (f) comprende alcoholes que tienen exactamente una función hidroxilo. Estos pueden ser poli(óxidos de alquileo)-polieteralcoholes monofuncionales que tienen un peso molecular medio numérico Mn de al menos 600 g/mol como componente obligatorio (f1), u opcionalmente adicionalmente monoalcoholes que tienen exactamente una función hidroxilo y ningún grupo funcional adicional más allá de eso.

El componente (f1) comprende poli(óxidos de alquileo)-polieteralcoholes monofuncionales que son productos de reacción de moléculas iniciadoras adecuadas con poli(óxidos de alquileo).

30 El peso molecular medio numérico Mn del componente (f1) es de al menos 600 g/mol, preferiblemente de al menos 700, más preferiblemente de al menos 800, aún más preferiblemente de al menos 900 y especialmente de al menos 1000 g/mol.

El límite superior del peso molecular medio numérico Mn es generalmente de hasta 3000 g/mol, preferiblemente hasta 2500, más preferiblemente hasta 2000 y lo más preferiblemente hasta 1500 g/mol.

35 La función de los compuestos (f1) es estabilizar los (met)acrilatos de uretano (A) durante el almacenamiento o en el curso de la adición de dispersiones.

Las moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación de poli(óxido de alquileo)-polieteralcoholes monohidroxilados son compuestos de tiol, compuestos monohidroxílicos de fórmula general



40 o monoaminas secundarias de fórmula general



en que

45 R^4 , R^5 y R^6 son cada uno independientemente alquilo C_1-C_{20} , alquilo C_2-C_{20} opcionalmente interrumpido con uno o más átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o más grupos imino sustituidos o no sustituidos, arilo C_6-C_{12} , cicloalquilo C_5-C_{12} o un heterociclo de 5 a 6 miembros que tiene átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, o R^2 y R^3 forman conjuntamente un anillo insaturado, saturado o aromático opcionalmente interrumpido con uno o más átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o más grupos imino sustituidos o no sustituidos, donde los radicales mencionados pueden estar sustituidos cada uno con grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos.

50 Preferiblemente, R^3 , R^4 y R^5 son cada uno independientemente alquilo C_1-C_4 , es decir metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, *sec*-butilo o *terc*-butilo; más preferiblemente R^1 , R^2 y R^3 son cada uno metilo.

Las moléculas iniciadoras monofuncionales adecuadas a modo de ejemplo son monoalcoholes saturados tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, *sec*-butanol, pentanoles, hexanoles, octanoles y

5 nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, ciclohexanol, metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico; alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, 1,1-dimetilalilalcohol o alcohol oleílico, alcoholes aromáticos tales como fenol, cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinámico; monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, diisobutilamina, bis(2-etilhexil)amina, N-metilciclohexilamina y N-etilciclohexilamina o diciclohexilamina, aminas secundarias heterocíclicas tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol, y también aminoalcoholes tales como 2-dimetilaminoetanol, 2-dietilaminoetanol, 2-diisopropilaminoetanol, 2-dibutilaminoetanol, 3-(dimetilamino)-1-propanol o 1-(dimetilamino)-2-propanol.

10 Son ejemplos de poliésteres iniciados con aminas aquellos de la serie Jeffamine® M, que son poli(óxidos de alquileo) terminados en metilo que tienen una función amino, tales como M-600 (XTJ-505) que tiene una relación de óxido de propileno (OP)/óxido de etileno (OE) de aproximadamente 9:1 y una masa molar de aproximadamente 600, M-1000 (XTJ-506): relación de OP/OE 3:19, masa molar de aproximadamente 1000; M-2005 (XTJ-507): relación de OP/OE 29:6, masa molar de aproximadamente 2000, o M-2070: relación de OP/OE 10:31, masa molar de aproximadamente 2000.

15 Los óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de isobutileno, viniloxirano y/u óxido de estireno, que pueden usarse en cualquier orden o si no en una mezcla en la reacción de alcoxilación.

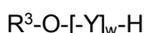
20 Los óxidos de alquileo preferidos son óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de los mismos, dándose particular preferencia al óxido de etileno.

25 Son polieteralcoholes preferidos aquellos basados en poli(óxidos de alquileo)-polieteralcoholes preparados usando alcoholes alifáticos o cicloalifáticos saturados de la clase especificada anteriormente como moléculas iniciadoras. Se da muy particular preferencia a aquellos basados en poli(óxidos de alquileo)-polieteralcoholes preparados usando alcoholes alifáticos saturados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo. Son poli(óxidos de alquileo)-polieteralcoholes preferidos aquellos iniciados con metanol.

30 Los poli(óxidos de alquileo)-polieteralcoholes monohidroxilados contienen una media de generalmente al menos 12 unidades de óxido de alquileo, preferiblemente al menos 15 unidades de óxido de alquileo, por molécula, más preferiblemente al menos 18 unidades y lo más preferiblemente 20 unidades de óxido de alquileo, especialmente unidades de óxido de etileno.

Los poli(óxidos de alquileo)-polieteralcoholes monohidroxilados contienen una media de generalmente hasta 50 unidades de óxido de alquileo por molécula, preferiblemente hasta 45, más preferiblemente hasta 40 y lo más preferiblemente hasta 35 unidades de óxido de alquileo, especialmente unidades de óxido de etileno.

35 Son por tanto polieteralcoholes preferidos los compuestos de fórmula



en que

R³ es como se define anteriormente,

w es un entero de 12 a 50, preferiblemente de 15 a 45, más preferiblemente de 18 a 40 y lo más preferiblemente de 20 a 35 y

40 cada Y_i para i= 1 a w puede seleccionarse independientemente 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-, preferiblemente del grupo de -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- y -CH(CH₃)-CH₂-O-, y más preferiblemente -CH₂-CH₂-O-,

en que Ph es fenilo y Vin es vinilo.

45 Los poli(óxidos de alquileo)-polieteralcoholes se preparan generalmente mediante alcoxilación de los compuestos iniciadores en presencia de un catalizador, por ejemplo, un hidróxido, óxido, carbonato o hidrogenocarbonato de metal alcalino o metal alcalinotérreo. El componente opcional (f2) es al menos un monoalcohol que tiene exactamente una función hidroxilo y ningún grupo funcional adicional más allá de eso. Se da preferencia a alcanoles, con particular preferencia a alcanol C₁-C₂₀, muy particular preferencia a alcanoles C₁-C₁₂ y especialmente a alcanoles C₁-C₄.

50 Son ejemplos de estos metanol, etanol, n-propanol, isopropanol y n-butanol, dándose preferencia a metanol.

La función de los compuestos (f2) es de satisfacer cualquier grupo isocianato no convertido restante en el transcurso de la preparación de (met)acrilatos de uretano (A).

Según los componentes usados, la viscosidad del (met)acrilato de uretano (A) puede ser de hasta 25, y preferiblemente de menos de 20 Pa.s.

La densidad de dobles enlaces, es decir el contenido de grupos (met)acrilato, en el (met)acrilato de uretano exento de disolvente es preferiblemente de 0,1 a 2, más preferiblemente de 0,2 a 1,5, aún más preferiblemente de 0,3 a 1,3 y especialmente de 0,5 a 1,0 mol/kg.

Por lo tanto, el (met)acrilato de uretano (A) puede prepararse opcionalmente, aunque menos preferiblemente, en presencia de al menos un diluyente reactivo (B).

Este último es al menos un compuesto curable por radiación que, aparte de grupos polimerizables por radicales libres, preferiblemente grupos acrilato o metacrilato, no comprende ningún grupo reactivo frente a grupos isocianato o hidroxilo, y adicionalmente tiene una baja viscosidad, preferiblemente de menos de 150 mPa.s (en este documento, a menos que se afirme otra cosa, la viscosidad se reseña a 25 °C según la norma DIN EN ISO 3219/A.3 en un sistema de cono-placa con una tasa de cizallamiento de 1000 s⁻¹).

Los compuestos (B) preferidos tienen de 1 a 6 grupos (met)acrilato, más preferiblemente de 1 a 4, lo más preferiblemente de 2 a 4.

Los compuestos (B) particularmente preferidos tienen un punto de ebullición de más de 200 °C a presión estándar.

Los diluyentes reactivos se describen en términos generales en P.K.T. Oldring (editor), "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints", Vol. II, capítulo III: Reactive Diluents for UV & EB Curable Formulations", Wiley and SITA Technology, Londres 1997. Son diluyentes reactivos, por ejemplo, ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, siendo ejemplos (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, compuestos vinil aromáticos, p.ej. estireno, divinilbenceno, nitrilos α,β -insaturados, p.ej. acrilonitrilo, metacrilonitrilo, aldehídos α,β -insaturados, p.ej. acroleína, metacroleína, ésteres vinílicos, p.ej. acetato de vinilo, propionato de vinilo, compuestos halogenados etilénicamente insaturados, p.ej. cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, compuestos insaturados conjugados, p.ej. butadieno, isopreno, cloropreno, compuestos monoinsaturados, p.ej. etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, compuestos cíclicos monoinsaturados, p.ej. ciclopenteno, ciclohexeno, ciclododeceno, N-vinilformamida, ácido alilacético, ácido vinilacético, ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 8 átomos de carbono y sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio solubles en agua de los mismos, por ejemplo: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetilacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido metilénmalónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido mesacónico y ácido itacónico, ácido maleico, N-vinilpirrolidona, N-vinil-lactamas tales como N-vinilcaprolactama, N-vinil-N-alquilcarboxamidas o N-vinilcarboxamidas, tales como N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilformamida y N-vinil-N-metilacetamida o viniléteres, siendo ejemplos metilviniléter, etilviniléter, *n*-propilviniléter, isopropilviniléter, *n*-butilviniléter, *sec*-butilviniléter, isobutilviniléter, *terc*-butilviniléter y mezclas de los mismos.

Son ejemplos de compuestos (B) que tienen al menos dos dobles enlaces C=C polimerizables por radicales libres especialmente los diésteres y poliésteres de los ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados anteriormente mencionados con dioles o polioles. Se da particular preferencia a diacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, diacrilato de octanodiol, dimetacrilato de octanodiol, diacrilato de nonanodiol, dimetacrilato de nonanodiol, diacrilato de decanodiol, dimetacrilato de decanodiol, diacrilato de pentaeritritilo, tetraacrilato de dipentaeritritilo, triacrilato de dipentaeritritilo, tetraacrilato de pentaeritritilo, etc. Se da también preferencia a los ésteres de polioles alcoxilados con ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados, por ejemplo, los poli(acrilatos o polimetacrilatos de trimetilolpropano, glicerol o pentaeritritol alcoxilado, y también de dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol o tripropilenglicol. Son adecuados adicionalmente ésteres de dioles alicíclicos, tales como di(met)acrilato de ciclohexanodiol y ciclohexanodi(met)acrilato de bis(hidroximetil)etilo. Son diluyentes reactivos adecuados adicionales acrilato de trimetilolpropano monoformal, acrilato de glicerol formal, acrilato de 4-tetrahidropiraniol, metacrilato de 2-tetrahidropiraniol y acrilato de tetrahidrofurfurilo.

Opcionalmente, la preparación del poliuretano puede realizarse en al menos uno, preferiblemente exactamente un disolvente. Se da preferencia aquí a disolventes miscibles con agua, preferencia particular a aquellos que tienen un menos punto de ebullición que el agua. Son ejemplos de estos acetona, tetrahidrofurano, butanona, dietilcetona, carbonatos cíclicos o de cadena abierta, N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona.

Es opcionalmente también posible añadir una amina primaria o secundaria (h) al (met)acrilato de uretano (A) y/o al diluyente reactivo (B) para la activación de los grupos (met)acrilato.

Es preferible prescindir de la adición de un compuesto (h), puesto que la presencia de aminas causa frecuentemente que los productos tengan una tendencia potenciada a amarillear. Si los grupos (met)acrilato se activan por los compuestos (h), se aplica lo siguiente a los compuestos (h):

En los compuestos (h), el número de átomos de hidrógeno amínicos (N-H) de grupos amino primarios y/o secundarios es preferiblemente de 1 a 6, más preferiblemente de 2 a 4.

Por ejemplo, el número de átomos de hidrógeno amínicos en un compuesto que tiene dos grupos amino primarios es de 4, y en un compuesto que tiene un grupo amino primario y uno secundario es de 3.

5 Los grupos amino primarios o secundarios en los compuestos (h) se añaden a grupos acrilóilo o grupos metacrilato a la manera de la adición de Michael. Esta denominada modificación de amina da como resultado un aumento de la reactividad de los (met)acrilatos así modificados, y esta reactividad elevada reduce entonces la pegajosidad de los recubrimientos obtenidos.

Como resultado de la adición de Michael a grupos (met)acrilato, los grupos amino primarios se vuelven grupos amino secundarios, que puede a su vez añadirse a los grupos (met)acrilóilo formando grupos amino terciarios.

10 Los compuestos (h) adecuados que tienen al menos un grupo amino primario y/o secundario son generalmente de bajo peso molecular y preferiblemente tienen una masa molar menor de 1000.

Los ejemplos incluyen monoaminas primarias tales como alquil C₁-C₂₀-aminas, especialmente n-butilamina, n-hexilamina, 2-etilhexilamina, octadecilamina, isopropanolamina o metoxipropilamina, aminas cicloalifáticas tales como ciclohexilamina y aminas que contienen grupos (hetero)aromáticos, tales como bencilamina, 1-(3-aminopropil)imidazol y tetrahidrofurfurilamina.

15 Son compuestos que tienen 2 grupos amino primarios, por ejemplo, alquilen C₁-C₂₀-diaminas tales como etilendiamina, butilendiamina, neopentanodiamina o hexametilendiamina.

Son compuestos que tienen grupos amino secundarios, por ejemplo, dimetilamina, dietilamina, diisopropilamina o di-n-butilamina, y también piperidina, pirrolidina y morfolina.

20 Los ejemplos adicionales incluyen 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano e isoforondiamina. Los compuestos que tienen grupos amino primarios o secundarios con al menos un grupo hidroxilo incluyen alcanolaminas, por ejemplo, monoetanolamina o dietanolamina, aminoetoxietanol, aminoetiletanolamina, 2-aminopropan-1-ol, dipropanolamina, 2-aminobutan-1-ol, 3-aminopropan-1-ol, hidroxietilpiperazina, piperazina, imidazol, etc.

Aparte de las funciones amino, los compuestos (h) preferiblemente no tienen ningún grupo funcional adicional.

25 Son compuestos que tienen grupos amino primarios y secundarios, por ejemplo, 3-amino-1-metilaminopropano, dietilentriamina, trietilentetramina, dipropilentiamina y N,N'-bis(3-aminopropil)etilenediamina.

30 Preferiblemente, los compuestos (h) que tienen uno o más grupos amino primarios y/o secundarios se usan en cantidades tales que, por cada 1 mol de grupos (met)acrilato en los compuestos (A) y/o (B), de 0,005 a 0,4, preferiblemente de 0,01 a 0,2 mol, más preferiblemente de 0,02 a 0,1 mol de átomos de hidrógeno amínicos provienen de grupos amino primarios o secundarios en los compuestos (h).

La adición opcional del compuesto (h) sigue generalmente a la terminación de la preparación del (met)acrilato de uretano, es decir, después de que haya concluido esencialmente la reacción de los componentes (a) a (f).

La composición de los (met)acrilatos de uretano es generalmente como sigue:

- (a) 100 % en moles de funciones isocianato,
- 35 (b) de 25 a 75 % en moles de funciones hidroxilo (basado en las funciones isocianato en (a)), preferiblemente de 40 a 60 % en moles,
- (c) de 10 a 80 % en moles de funciones hidroxilo (basado en las funciones isocianato en (a)), preferiblemente de 20 a 50 % en moles,
- 40 (d) de 0 a 30 % en moles de funciones hidroxilo (basado en las funciones isocianato en (a)), preferiblemente de 0 a 20 % en moles,
- (e) de 0 a 5 % en moles de grupos reactivos con isocianato (basado en las funciones isocianato en (a)),
- (f1) de 5 a 15 % en moles de funciones hidroxilo (basado en las funciones isocianato en (a)), preferiblemente de 5 a 10 % en moles de funciones hidroxilo,
- (f2) de 0 a 5 % en moles de funciones hidroxilo (basado en las funciones isocianato en (a)),
- 45 (g) de 0 a 5 % en moles de funciones amino (basado en las funciones isocianato en (a)),
- (h) hasta 0,4, preferiblemente de 0,01 a 0,2 mol, más preferiblemente de 0,02 a 0,1 mol, de átomos de hidrógeno amínicos de grupos amino primarios o secundarios por 1 mol de grupos (met)acrilato en los compuestos (A) y/o (B),
- con la condición de que la suma total de las funciones hidroxilo en los componentes (b), (c), (d), (e) y (f) sume hasta

100 % en moles de funciones hidroxilo (basada en las funciones isocianato en (a)).

5 Puede ser aconsejable usar el componente (a) que comprende grupos isocianato en exceso, por ejemplo, hasta 120 % en moles, preferiblemente hasta 115 % en moles, más preferiblemente hasta 110 % en moles y lo más preferiblemente hasta 105 % en moles. Esto se prefiere especialmente cuando al menos uno de los componentes usados, especialmente el compuesto higroscópico (b), comprende agua que reacciona con las funciones isocianato en competición con las funciones hidroxilo.

El diluyente reactivo (B) puede estar presente en 0 a 3 veces la cantidad de (met)acrilato de uretano (A) durante la reacción y/o puede añadirse después de la preparación del (met)acrilato de uretano (A), preferiblemente en 0,1 a 2 veces la cantidad.

10 Los poliuretanos se preparan apropiadamente haciendo reaccionar los componentes, observando la secuencia de adición de la invención, en estado fundido o en presencia de un disolvente inerte miscible con agua (véase anteriormente) a temperaturas de 20 a 160 °C, preferiblemente de 50 a 100 °C, con un tiempo de reacción de típicamente 2 a 10 h. Es posible acelerar la reacción mediante el uso adicional de sustancias que son catalíticamente activas de manera en sí conocida, tales como dilaurato de dibutilestaño, octoato de estaño (II) o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, normalmente en cantidades de 10 a 500 ppm, basadas en la mezcla de reacción exenta de disolvente. Posteriormente, se efectúa opcionalmente la dilución con un disolvente miscible con agua, los grupos ionogénicos pueden ionizarse opcionalmente mediante neutralización si esto no se ha realizado ya, puede añadirse agua y pueden agitarse opcionalmente diaminas o poliaminas para extensión de cadena. Después de ello, se separa típicamente por destilación cualquier disolvente orgánico usado adicionalmente, que es por lo que se da preferencia a aquellos disolventes cuyo punto de ebullición es menor que el punto de ebullición del agua. Opcionalmente, pueden añadirse también diaminas o poliaminas para extensión de cadena antes de la dispersión con agua. La cantidad de agua añadida es típicamente tal que las formulaciones acuosas de poliuretano de la invención tengan un contenido de sólidos de 10 a 80 % en peso.

25 Según la invención, se prepara el (met)acrilato de uretano (A) a partir de los componentes (a) a (f) cargando inicialmente al menos los componentes (b) y (c) y opcionalmente (d) al menos en parte, preferiblemente en total, y añadiendo el isocianato (a) a esta mezcla de componentes cargados inicialmente.

Con este fin, se carga inicialmente preferiblemente al menos la mitad de la cantidad de uso planeada de componente (b), preferiblemente al menos un 65 %, más preferiblemente al menos un 75 % y especialmente toda la cantidad.

30 Además, se carga inicialmente preferiblemente al menos la mitad de la cantidad de uso planeada de componente (c), preferiblemente al menos un 65%, más preferiblemente al menos un 75 % y especialmente toda la cantidad.

Si se usa el componente (d), se carga inicialmente preferiblemente al menos la mitad de la cantidad de uso planeada de componente (d), preferiblemente al menos un 65 %, más preferiblemente al menos un 75 % y especialmente toda la cantidad.

35 Se añade entonces el isocianato (a) a esta mezcla de componentes (b) y (c) y opcionalmente (d). Esto puede hacerse de forma continua, en una o más porciones o en una adición.

Se hace reaccionar entonces la mezcla de reacción a temperaturas de 50 a 100 °C durante un periodo de 4 a 10 horas, preferiblemente de 6 a 10 horas, con agitación o circulación bombeada.

Durante la reacción, la temperatura puede continuar igual o aumentar continuamente o por etapas.

40 La reacción se acelera preferiblemente mediante la adición de un catalizador adecuado. Tales catalizadores son conocidos en la bibliografía, por ejemplo, de G. Oertel (ed.), "Polyurethane [Polyurethanes]", 3ª edición 1993, Carl Hanser Verlag, Múnich-Viena, páginas 104 a 110, capítulo 3.4.1. "Katalysatoren" [Catalysts], y son preferiblemente aminas orgánicas, especialmente aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas terciarias, ácidos de Brønsted y/o compuestos organometálicos ácidos de Lewis, más preferiblemente compuestos organometálicos ácidos de Lewis. Estos son preferiblemente compuestos organometálicos ácidos de Lewis para los que los compuestos de estaño, por ejemplo, son una opción, por ejemplo sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, p.ej. diacetato de estaño (II), dioctoato de estaño (II), bis(etilhexanoato) de estaño (II) y dilaurato de estaño (II), y las sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, p.ej., 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, es posible usar sales de cinc (II), por ejemplo, dioctoato de cinc (II).

Son otras posibilidades complejos metálicos tales como acetilacetatos de hierro, titanio, aluminio, circonio, manganeso, níquel, cinc y cobalto.

55 Se describen catalizadores metálicos adicionales por Blank *et al.* en "Progress in Organic Coatings", 1999, vol. 35, páginas 19-29.

Las alternativas exentas de estaño y cinc usadas incluyen compuestos de circonio, bismuto o titanio y aluminio. Estos son, por ejemplo, tetracetilacetato de circonio (p.ej., K-KAT® 4205 de King Industries); dionatos de circonio (p.ej., K-KAT® XC-9213; XC-A 209 y XC-6212 de King Industries) y dionato de aluminio (p.ej., K-KAT® 5218 de King Industries).

- 5 Los compuestos de cinc y bismuto útiles incluyen aquellos en que se usan los siguientes aniones: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , I^- , IO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$ y $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, donde n representa los números 1 a 20. Se da preferencia a los carboxilatos en que el anión obedece a las fórmulas $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ y $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ donde n es 1 a 20. Las sales preferidas particularmente tienen, como aniones, monocarboxilatos de fórmula general $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ donde n representa los números 1 a 20. Debería hacerse mención particular aquí a formiato, acetato, propionato, hexanoato, neodecanoato y 2-etilhexanoato.

- 15 Entre los catalizadores de cinc, se da preferencia a carboxilatos de cinc, y preferencia particular a aquellos de carboxilatos que tienen al menos 6 átomos de carbono, lo más preferiblemente al menos 8 átomos de carbono, especialmente diacetato de cinc (II) o dioctoato de cinc (II) o neodecanoato de cinc (II). Son catalizadores comercialmente disponibles, por ejemplo, Borchi® Kat 22 de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania.

- 20 Entre los catalizadores de bismuto, se da preferencia a los carboxilatos de bismuto, y preferencia particular a aquellos de carboxilatos que tienen al menos 6 átomos de carbono, especialmente 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, y también por ejemplo Borchi® Kat 24; 315; 320 de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania.

Pueden estar implicadas mezclas de diferentes metales como, por ejemplo, en Borchi® Kat 0245 de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania.

- 25 Entre los compuestos de titanio, se da preferencia a tetralcóxidos de titanio $Ti(OR)_4$ y particular preferencia a aquellos de alcoholes ROH que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, isobutanol, *sec*-butanol, *terc*-butanol, n-hexanol, n-heptanol y n-octanol, preferiblemente metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol y *terc*-butanol, más preferiblemente isopropanol y n-butanol.

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

Se describen catalizadores de molibdeno, catalizadores de wolframio y catalizadores de vanadio especialmente para la conversión de poliisocianatos bloqueados en los documentos WO 2004/076519 y WO 2004/076520.

- 30 Son compuestos organometálicos ácidos de Lewis preferidos 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 y 2-etilhexanoato de bismuto.

- 35 Sin embargo, se da particular preferencia a dilaurato de dibutilestaño, neodecanoato de bismuto, neodecanoato de cinc y 2-etilhexanoato de bismuto, y muy particular preferencia a neodecanoato de bismuto, 2-etilhexanoato de bismuto y neodecanoato de cinc.

Es posible aumentar adicionalmente la actividad de los catalizadores mediante la presencia de ácidos, por ejemplo, mediante ácidos que tienen un pKa < 2,5, como se describen en el documento EP 2316867 A1, o que tienen un pKa entre 2,8 y 4,5, como se describe en el documento WO 04/029121 A1. Se da preferencia al uso de ácidos que tienen un pKa de no más de 4,8, más preferiblemente de no más de 2,5.

- 40 Es también concebible realizar la reacción sin catalizador, pero la mezcla de reacción tiene que someterse en este caso a mayores temperaturas y/o el tiempo de reacción tiene que alargarse.

Para evitar una polimerización indeseada de los grupos (met)acrilato durante la reacción, pueden añadirse inhibidores de polimerización. Se describen inhibidores de esta clase, por ejemplo, en el documento WO 03/035596, página 5 línea 35 a página 10 línea 4, que se incorpora por la presente al presente contenido de divulgación.

- 45 Se da preferencia a añadir uno o más inhibidores de polimerización a la mezcla de reacción seleccionados del grupo consistente en 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, hidroquinonamonometiléter, fenotiazina, fosfito de trifenilo, difeniletano y N-oxilo de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

- 50 Para reticular los prepolímeros formados durante la reacción de uretanización, para un aumento adicional de masa molar, estos pueden hacerse reaccionar opcionalmente con una diamina o poliamina sin ningún grupo funcional adicional (g). Con este fin, los prepolímeros obtenidos de la reacción anterior, cuando la conversión de componentes (a) a (d) es esencialmente completa, es decir en una extensión de, por ejemplo, al menos 95 %, preferiblemente una extensión de al menos 97 % y más preferiblemente en una extensión de al menos 98 %, se hacen reaccionar opcionalmente con al menos una, preferiblemente exactamente una, diamina o poliamina (g) para la conversión de los grupos isocianato libres aún presentes.

Estas diaminas o poliaminas (g) no tienen ningún grupo funcional adicional aparte de las funciones amino.

En una realización preferida, se añade el componente (g) tan pronto como el contenido de NCO (calculado a 42 g/mol) de la mezcla de reacción es de no más de 1,5 % en peso, más preferiblemente no más de 1,2 % en peso, aún más preferiblemente no más de 1,0 % en peso y especialmente no más de 0,9 % en peso.

- 5 El contenido de NCO debería ser de al menos 0,2 % en peso, preferiblemente de al menos 0,3 % en peso, más preferiblemente de al menos 0,4 % en peso y lo más preferiblemente de al menos 0,5 % en peso.

10 Son diaminas, por ejemplo, 1,2-diaminoetano, 1,6-diaminohexano, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDA), 4,4'-di(aminociclohexil)metano, 1,4-diaminociclohexano, 1,2-diaminopropano y 1,3-diaminopropano, hidrazina, hidrato de hidrazina; son triaminas, por ejemplo, dietilentriamina o tetraminas tales como N,N'-bis(3-aminopropil)-1,4-diaminobutano. Son también útiles cetiminas como se describen en el documento DE-B 2.725.589, cetoazinas tales como aquellas de los documentos DE-B 2.811.148 y US-A 4.269.748, sales de amina tales como aquellas del documento US-A 4.292.226, u oxazolidinas como se describen en los documentos DE-B 2.732.131 y US-A 4.192.937. Estas son poliaminas enmascaradas de las que se liberan las correspondientes poliaminas como intermedios en presencia de agua.

- 15 Se describen tales productos, por ejemplo, en el documento EP 704469 A2, página 3 líneas 47 a 49, para los que las posibles diaminas de partida como se mencionan en ese documento son 1,2-etilenediamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina, 1,5-pentilendiamina o 1,6-hexilendiamina, especialmente 1,2-etilendiamina.

20 En general, se usan 0-10 % en moles de diamina o poliamina (g) (suma total de grupos amino primarios y secundarios, basada en los grupos isocianato en (a)), preferiblemente 0-8 % en moles, más preferiblemente 0-7 y lo más preferiblemente 0-5 % en moles. Se prefiere especialmente 0 % en moles de diamina o poliamina (g), lo que significa que se prescinde de la adición de diamina o poliamina (g).

La reacción puede considerarse que ha terminado cuando el valor de NCO ha alcanzado el valor de conversión teórico en una extensión de al menos un 95%, preferiblemente en una extensión de al menos un 97 % y más preferiblemente en una extensión de al menos un 98 %.

- 25 Si aún siguieran presentes grupos isocianato no convertidos, la reacción puede completarse en las condiciones de reacción anteriores mediante reacción con el monoalcohol (f).

Es posible dispersar o diluir la mezcla de reacción en agua después de la preparación.

30 Es una ventaja de los (met)acrilatos de uretano de la invención que forman dispersiones acuosas estables en el intervalo de concentración de 10 a 90 % en peso, preferiblemente hasta una dilución de hasta 20 % en peso, más preferiblemente hasta 25 % en peso, aún más preferiblemente hasta 30 % y especialmente hasta 35 % en peso.

El contenido de sólidos del (met)acrilato de uretano de la invención en la dispersión es preferiblemente de hasta 85 % en peso, más preferiblemente hasta 80 % en peso, aún más preferiblemente hasta 75 % y especialmente hasta 70 % en peso.

35 La reacción puede efectuarse preferiblemente en presencia de diluyente reactivo (B), que funciona tanto como disolvente para componentes individuales como para (met)acrilato de uretano (A) y es parte de la composición de recubrimiento en la aplicación posterior.

40 Con este fin, puede cargarse inicialmente la cantidad completa de diluyente reactivo tan pronto como al inicio de la reacción, o puede añadirse durante el transcurso de la reacción. Puede ser también aconsejable añadir una porción del diluyente reactivo (B) solo después de terminar la reacción para diluir adicionalmente el (met)acrilato de uretano (A).

Preferiblemente, se usa de 30 a 100 % de todo el diluyente reactivo (B) usado en la etapa temprana de reacción, más preferiblemente de 50 a 100 %, aún más preferiblemente de 70 a 100 % y especialmente 100 %. El resto puede añadirse después de terminar la reacción.

45 El (met)acrilato de uretano (A) obtenido después de la reacción de la invención, opcionalmente disuelto en el diluyente reactivo (B), puede usarse ventajosamente como o en composiciones de recubrimiento curables por radiación.

Estas composiciones de recubrimiento pueden comprender constituyentes adicionales:

50 Si el curado de las composiciones de recubrimiento se desarrolla no con rayos de electrones sino mediante radiación UV, está preferiblemente presente al menos un fotoiniciador que pueda iniciar la polimerización de dobles enlaces etilénicamente insaturados.

Los fotoiniciadores pueden ser, por ejemplo, fotoiniciadores conocidos por el trabajador experto, siendo ejemplos aquellos especificados 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.

Las opciones posibles incluyen, por ejemplo, óxidos de monoacilfosfina o bisacilfosfina como se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 7.508, EP-A 57.474, DE-A 19.618.720, EP-A 495.751 o EP-A 615.980, siendo ejemplos óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Lucirin® TPO de BASF SE), 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato de etilo (Lucirin® TPO L de BASF SE), óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina (Irgacure® 819 de BASF Ludwigshafen), benzofenonas, hidroxiacetofenonas, ácido fenilgloxílico y sus derivados o mezclas de estos fotoiniciadores. Los ejemplos incluyen benzofenona, acetofenona, acetonaftoquinona, metiletilcetona, valerofenona, hexanofenona, α -fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, 4-morfolinodesoxibenzoína, p-diacetilbenceno, 4-aminobenzofenona, 4'-metoxiacetofenona, β -metilantroquinona, *terc*-butilantroquinona, ésteres antraquinoncarboxílicos, benzaldehído, α -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-diisopropiltioxantona, 2,4-diclorotioxantona, benzoína, benzoínisobutiléter, cloroxantenona, benzointetrahidropiraniéter, benzoínmetiléter, benzoínbutiléter, benzoínisopropiléter, 7H-benzoínmetiléter, benzo[de]antraceno-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-dietoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloroacetofenona, 1-hidroxiacetofenona, dimetilcetal de acetofenona, o-metoxibenzofenona, trifenilfosfina, tri-*o*-tolilfosfina, benzo[a]antraceno-7,12-diona, 2,2-dietoxiacetofenona, bencilcetales tales como bencildimetilcetal, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, antraquinonas tales como 2-metilantroquinona, 2-etilantroquinona, 2-*terc*-butilantroquinona, 1-cloroantroquinona, 2-amilantroquinona y 2,3-butanodiona.

Son también adecuados fotoiniciadores sin amarilleamiento o de bajo amarilleamiento de tipo éster fenilgloxílico, como se describen en los documentos DE-A 19.826.712, DE-A 19.913.353 o WO 98/33761.

Las mezclas típicas comprende, por ejemplo, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-2-ona y 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, benzofenona y 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2,4,6-trimetilbenzofenona y 4-metilbenzofenona o 2,4,6-trimetilbenzofenona, y 4-metilbenzofenona y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina.

Se da preferencia entre estos fotoiniciadores a óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato de etilo, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, benzofenona, 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona.

Las composiciones de recubrimiento comprenden los fotoiniciadores preferiblemente en una cantidad de 0,05 a 10 % en peso, más preferiblemente de 0,1 a 8 % en peso, especialmente de 0,2 a 5 % en peso, basada en la cantidad total de componentes (a) a (f).

Las composiciones de recubrimiento pueden comprender aditivos de recubrimiento usuales, tales como agentes de control de flujo, despumantes, absorbentes de UV, tintes, pigmentos y/o cargas.

Las cargas adecuadas comprenden silicatos, por ejemplo, silicatos obtenidos mediante hidrólisis de tetracloruro de silicio tales como Aerosil® R de Degussa, tierra silíceas, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio y carbonatos de calcio, etc. Los estabilizadores adecuados comprenden absorbentes de UV típicos tales como oxanilidas, triazinas y benzotriazol (obtenible el último como productos Tinuvin® R de BASF, Ludwigshafen) y benzofenonas. Pueden usarse solos o junto con secuestrantes de radicales libres adecuados, siendo ejemplos aminoras estéricamente impedidas tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-*terc*-butilpiperidina o derivados de las mismas, por ejemplo, sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo). Los estabilizadores se usan típicamente en cantidades de 0,1 a 5,0 % en peso, basadas en los componentes "sólidos" presentes en la preparación.

Las composiciones de recubrimiento son especialmente adecuadas como agentes de recubrimiento para recubrimiento o impregnación de sustratos que contienen lignina y sustratos que contienen plásticos, tales como madera, materiales a base de madera, sustratos que contienen madera, así como fibras de celulosa tales como papel, cartón o cartulina.

Se prefieren especialmente aquellas maderas que se usan típicamente para parquet, por ejemplo, roble, picea, pino, haya, arce, castaño, plátano, falsa acacia, fresno, abedul, pino piñonero y olmo, pero también corcho.

Las composiciones de recubrimiento son particularmente adecuadas como recubrimiento preliminar (imprimación), preferiblemente imprimación de adhesión para madera, especialmente para parquet, superficies o muebles barnizados, corcho y materiales a base de madera comprimida tales como tableros de fibras o tableros de láminas, particularmente los de alta o media densidad.

Mediante la aplicación de tales composiciones de recubrimiento, es posible mejorar la adhesión de recubrimientos

adicionales sobre esta imprimación.

Los sustratos se recubren mediante procedimientos usuales conocidos por los especialistas en la materia, aplicando al menos una composición de recubrimiento al sustrato para recubrir con el grosor deseado y retirando los constituyentes volátiles de las composiciones de recubrimiento. Esta operación puede repetirse una vez u opcionalmente más de una vez. La aplicación al sustrato puede desarrollarse de manera conocida, por ejemplo, por pulverización, por paleta, recubrimiento por cuchilla, cepillado, laminado, recubrimiento por rodillo o vertido. El grosor de recubrimiento está generalmente en el intervalo de aproximadamente 3 a 1000 g/m² y preferiblemente de 10 a 200 g/m².

Opcionalmente, cuando se aplican una pluralidad de capas de la composición de recubrimiento una sobre otra, cada operación de recubrimiento puede ser seguida por curado por radiación.

El curado por radiación se logra mediante exposición a radiación de alta energía, es decir radiación UV, o luz solar, preferiblemente luz en el intervalo de longitud de onda de 250 a 600 nm, o por exposición a electrones de alta energía (rayos de electrones: 150 a 300 keV). Los ejemplos de fuentes de radiación usadas incluyen lámparas de vapor de mercurio de alta presión, láseres, lámparas por pulsos (luz destellante), lámparas halógenas o lámparas de excímeros. La dosis de radiación normalmente suficiente para reticular en el caso de curado por UV está en el intervalo de 80 a 3000 y preferiblemente de 100 a 2000 mJ/cm².

La irradiación puede llevarse a cabo opcionalmente también en ausencia de oxígeno, por ejemplo, bajo atmósfera de gas inerte. Son gases inertes adecuados preferiblemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o gases de combustión. Además, la irradiación puede efectuarse cubriendo la composición de recubrimiento con medios transparentes. Son medios transparentes, por ejemplo, películas poliméricas, vidrios o líquidos, p.ej. agua. Se da particular preferencia a irradiación de la manera descrita en el documento DE-A1 19.957.900.

En un procedimiento preferido, se efectúa el curado continuamente, pasando el sustrato tratado con la composición de recubrimiento a velocidad constante por una fuente de radiación. Para esto, es necesario que la tasa de curado de la composición de recubrimiento sea suficientemente alta.

Este curso variado de curado con el tiempo puede explotarse particularmente cuando el recubrimiento del artículo es seguido por otra etapa de elaboración en que la superficie de película entra en contacto directo con otro artículo o se procesa mecánicamente.

La ventaja de las composiciones de recubrimiento es que los artículos recubiertos pueden elaborarse adicionalmente inmediatamente después del curado por radiación porque la superficie ya no es pegajosa. Por otro lado, la película seca sigue siendo suficientemente flexible y extensible para que el artículo pueda seguir deformándose sin que la película se desconche o desgarre.

La invención se ilustra con detalle mediante los ejemplos no limitantes que siguen.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

En un matraz de tres bocas con condensador de reflujo y agitador, se mezclaron a 60 °C 227,2 g de Pluriol® E 600 (componente (b), polietilenglicol que tiene un índice de hidroxilo medio de 187 mg de KOH/g y una masa molar de aproximadamente 600 g/mol, producto comercial de BASF SE), 94,1 g de Pluriol® A1020E (componente (f1), polietilenglicol iniciado por metanol que tiene un índice de hidroxilo medio de 50 mg de KOH/g y una masa molar de aproximadamente 1100 g/mol, producto comercial de BASF SE), 24,0 g de ácido dimetilolpropiónico, 57,2 g de acrilato de 2-hidroxietilo, 0,65 g de 2,6-di-*terc*-butil-p-cresol, 0,32 g de metilhidroquinona, 0,65 g de fosfito de trifenilo y 0,33 g de difeniletano. Como catalizador, se añadieron 0,30 g de dilaurato de dibutilestaño a la carga inicial minuciosamente mezclada con purgado con nitrógeno. Se añadieron gota a gota 208,7 g de diisocianato de isoforona a esta mezcla a 60 a 70 °C durante 60 minutos. Se agitó posteriormente la mezcla de reacción a una temperatura interna de 75 a 80 °C durante 7 horas hasta que el valor de NCO era de 0,89 %. Se añadieron entonces 332 g de acetona anhidra y se añadieron entonces 17,5 g de ácido 6-amino-4-azahexanocarboxílico (sal de sodio) con 40 % de pureza y, después de pocos minutos, se añadieron 64,5 g de una solución al 10 % en peso de hidróxido de sodio en agua. Se diluyó la mezcla de reacción con 260 g de agua. Por último, se separó por destilación la acetona a 50 °C y 10 kPa.

El contenido de sólidos del acrilato de uretano era de 71 % en peso. La densidad de dobles enlaces del acrilato de uretano exento de disolvente era de 0,8 mol/kg y la viscosidad era de 3,8 Pa·s.

Ejemplo 2

En un matraz de tres bocas con condensador de reflujo y agitador, se mezclaron a 60 °C 191,2 g de Pluriol® E 600 (componente (b), polietilenglicol que tiene un índice de hidroxilo medio de 187 mg de KOH/g y una masa molar de aproximadamente 600 g/mol, producto comercial de BASF SE), 167,7 g de Pluriol® A1020E (componente (f1), masa

5 molar de aproximadamente 1100 g/mol, polietilenglicol iniciado con metanol que tiene un índice de hidroxilo medio de 50 mg de KOH/g, producto comercial de BASF SE), 21,4 g de ácido dimetilpropiónico, 46,7 g de acrilato de 2-hidroxi-etilo, 0,65 g de 2,6-di-*terc*-butil-p-cresol, 0,32 g de metilhidroquinona, 0,65 g de fosfito de trifenilo y 0,33 g de difeniletano. Como catalizador, se añadieron 0,30 g de dilaurato de dibutilestano a la carga inicial minuciosamente mezclada con purgado con nitrógeno. Se añadieron gota a gota 186,2 g de diisocianato de isoforona a esta mezcla a 60 a 70 °C durante 60 minutos. Se agitó posteriormente la mezcla de reacción a una temperatura interna de 75 a 80 °C durante 7 horas hasta que su valor de NCO era de 0,8 %. Se añadieron entonces 250 g de acetona anhidra y se añadieron entonces 15,6 g de ácido 6-amino-4-azahexanocarboxílico (sal de sodio) con 40 % de pureza y, después de unos pocos minutos, se añadieron 57,5 g de solución al 10 % en peso de hidróxido de sodio en agua. Se diluyó la mezcla de reacción con 260 g de agua. Por último, se separó por destilación la acetona a 50 °C y 10 kPa.

El contenido de sólidos del acrilato de uretano era de 68 % en peso. La densidad de dobles enlaces del acrilato de uretano exento de disolvente era de 0,7 mol/kg y la viscosidad era de 2,0 Pa·s.

Ejemplo comparativo C1

15 En un matraz de tres bocas con condensador de reflujo y agitador, se mezclaron a 60 °C 285 g de Pluriol® E 600 (polietilenglicol que tiene un índice de hidroxilo medio de 187 mg de KOH/g y una masa molar de aproximadamente 600 g/mol, producto comercial de BASF SE), 26,8 g de ácido dimetilpropiónico, 63,8 g de acrilato de 2-hidroxi-etilo, 0,65 g de 2,6-di-*terc*-butil-p-cresol, 0,32 g de metilhidroquinona, 0,65 g de fosfito de trifenilo y 0,33 g de difeniletano. Como catalizador, se añadieron 0,30 g de dilaurato de dibutilestano a la carga inicial minuciosamente mezclada con purgado con nitrógeno. Se añadieron gota a gota 233,1 g de diisocianato de isoforona a esta mezcla a 60 a 70 °C durante 60 minutos. Se agitó posteriormente la mezcla de reacción a una temperatura interna de 75 a 80 °C durante 7 horas hasta que su valor de NCO era de 0,89 %. Se añadieron entonces 332 g de acetona anhidra y se añadieron entonces 19,5 g de ácido 6-amino-4-azahexanocarboxílico (sal de sodio) con 40 % de pureza y, después de unos pocos minutos, se añadieron 72 g de solución al 10 % en peso de hidróxido de sodio en agua. Se diluyó la mezcla de reacción con 270 g de agua. Por último, se separó por destilación la acetona a 50 °C y 10 kPa.

El contenido de sólidos del acrilato de uretano era de 67 % en peso. La densidad de dobles enlaces del acrilato de uretano exento de disolvente era de 0,9 mol/kg y la viscosidad era de 7,6 Pa·s.

Ejemplo comparativo 2

30 En un matraz de tres bocas con condensador de reflujo y agitador, se mezclaron a 60 °C 365 g de Pluriol® E 1000 (polietilenglicol que tiene un índice de hidroxilo medio de 112 mg de KOH/g, producto comercial de BASF SE), 20,6 g de ácido dimetilpropiónico, 49,1 g de acrilato de 2-hidroxi-etilo, 0,63 g de 2,6-di-*terc*-butil-p-cresol, 0,31 g de metilhidroquinona, 0,63 g de fosfito de trifenilo y 0,31 g de difeniletano. Como catalizador, se añadieron 0,31 g de dilaurato de dibutilestano a la carga inicial minuciosamente mezclada con purgado con nitrógeno. Se añadieron gota a gota 179,13 g de diisocianato de isoforona a esta mezcla a 60 a 70 °C durante 20 minutos. Se agitó posteriormente la mezcla de reacción a una temperatura interna de 75 a 80 °C durante 6 horas hasta que su valor de NCO era de 0,71 %. Se añadieron entonces 332 g de acetona anhidra y se añadieron entonces 15,0 g de ácido 6-amino-4-azahexanocarboxílico (sal de sodio) con 40 % de pureza y, después de unos pocos minutos, se añadieron 55,32 g de solución al 10 % en peso de hidróxido de sodio en agua. Se diluyó la mezcla de reacción con 260 g de agua. Por último, se separó por destilación la acetona a 50 °C y 10 kPa.

40 El contenido de sólidos del acrilato de uretano era de 69 % en peso. La densidad de dobles enlaces del acrilato de uretano exento de disolvente era de 0,7 mol/kg y la viscosidad era de 7,7 Pa·s.

Ejemplo comparativo 3

45 En un matraz de tres bocas con condensador de reflujo y agitador, se mezclaron a 60 °C 245,5 g de Pluriol® E 600 (polietilenglicol que tiene un índice de hidroxilo medio de 187 mg de KOH/g y una masa molar de aproximadamente 600 g/mol, producto comercial de BASF SE), 50,85 g de Pluriol® A500E (polietilenglicol iniciado con metanol que tiene un índice de hidroxilo medio de 110 mg de KOH/g y una masa molar de aproximadamente 500 g/mol, producto comercial de BASF SE), 20,6 g de ácido dimetilpropiónico, 61,85 g de acrilato de 2-hidroxi-etilo, 0,65 g de 2,6-di-*terc*-butil-p-cresol, 0,32 g de metilhidroquinona, 0,65 g de fosfito de trifenilo y 0,33 g de difeniletano. Como catalizador, se añadieron 0,30 g de dilaurato de dibutilestano a la carga inicial minuciosamente mezclada con purgado con nitrógeno. Se añadieron gota a gota 225,8 g de diisocianato de isoforona a esta mezcla a 60 a 70 °C durante 60 minutos. Se agitó posteriormente la mezcla de reacción a una temperatura interna de 75 a 80 °C durante 7 horas hasta que su valor de NCO era de 0,78 %. Se añadieron entonces 332 g de acetona anhidra y se añadieron entonces 18,9 g de ácido 6-amino-4-azahexanocarboxílico (sal de sodio) con 40 % de pureza y, después de unos pocos minutos, se añadieron 69,7 g de solución al 10 % en peso de hidróxido de sodio en agua. Se diluyó la mezcla de reacción con 260 g de agua. Por último, se separó por destilación la acetona a 50 °C y 10 kPa.

El contenido de sólidos del acrilato de uretano era de 68 % en peso. La densidad de dobles enlaces del acrilato de uretano exento de disolvente era de 0,85 mol/kg y la viscosidad era de 3,8 Pa·s.

Ejemplo comparativo 4

- 5 En un matraz de tres bocas con condensador de reflujo y agitador, se mezclaron a 60 °C 220,6 g de Pluriol® E 600 (polietilenglicol que tiene un índice de hidroxilo medio de 187 mg de KOH/g y una masa molar de aproximadamente 600 g/mol, producto comercial de BASF SE), 96,8 h de Pluriol® A500E (polietilenglicol iniciado con metanol que
- 10 tiene un índice de hidroxilo medio de 110 mg de KOH/g y una masa molar de aproximadamente 500 g/mol, producto comercial de BASF SE), 24,7 g de ácido dimetilolpropiónico, 53,9 g de acrilato de 2-hidroxiethyl, 0,65 g de 2,6-di-*tert*-butil-*p*-cresol, 0,32 g de metilhidroquinona, 0,65 g de fosfito de trifenilo y 0,33 g de difeniletano. Como catalizador, se añadieron 0,30 g de dilaurato de dibutilestano a la carga inicial minuciosamente mezclada con purgado con nitrógeno. Se añadieron gota a gota 214,8 g de diisocianato de isoforona a esta mezcla a 60 a 70 °C durante 60
- 15 minutos. Se agitó posteriormente la mezcla de reacción a una temperatura interna de 75 a 80 °C durante 7 horas hasta que su valor de NCO era de 0,68 %. Se añadieron entonces 332 g de acetona anhidra y se añadieron entonces 18,0 g de ácido 6-amino-4-azahexanocarboxílico (sal de sodio) con 40 % de pureza y, después de unos pocos minutos, se añadieron 66,3 g de solución al 10 % en peso de hidróxido de sodio en agua. Se diluyó la mezcla de reacción con 260 g de agua. Por último, se separó por destilación la acetona a 50 °C y 10 kPa.
- El contenido de sólidos del acrilato de uretano era de 73 % en peso. La densidad de dobles enlaces del acrilato de uretano exento de disolvente era de 0,75 mol/kg y la viscosidad era de 3,7 Pa·s.

Pruebas de estabilidad

Se almacenaron cada uno de los acrilatos de uretano de los ejemplos anteriores en dispersiones al 70 % en peso y al 35 % en peso y se probó la estabilidad antes de la aparición de un sedimento.

- 20 Se encontraron los siguientes resultados:

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo 1	Ejemplo 2
70 % en peso	> 1 semana	> 3 semanas	> 3 semanas	> 3 semanas	> 3 semanas
35 % en peso	2 días	1 día	1 día	3 semanas	>3 semanas

Estabilidad con mezclado con otras dispersiones

Se mezclaron aproximadamente 30 g de dispersiones acuosas de los acrilatos de uretano de los ejemplos anteriores con 2 gotas de cada una de las siguientes dispersiones comerciales que tienen diferentes propiedades físicas:

- 25 - dispersión alcalina (Laromer® UA9064 GD, dispersión acuosa de un acrilato de uretano, aproximadamente al 62 % de potencia, BASF, Ludwigshafen)
- emulsión (Joncryl® 1992, pH de aproximadamente 8,5, aproximadamente 43 % de potencia, BASF, Ludwigshafen)
- dispersión ácida (Luhyan® S 938 T, exenta de APEO, reticulable, índice de OH de aproximadamente 100, pH de aproximadamente 2,0, aproximadamente 45 % de potencia, BASF, Ludwigshafen)

- 30 Se almacenaron las mezclas a temperatura ambiente durante 1 semana y se valoraron visualmente.

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1
Dispersión alcalina	Turbio, sedimento blanco	Turbio, partículas de gel	Transparente, partículas de gel
Emulsión	Turbio, motas	Transparente, partículas de gel	Transparente, partículas de gel
Dispersión ácida	Turbio, sedimento blanco	Blanco, vetas	Turbio, partículas de gel

Ejemplos de aplicación: haya

- 35 Se aplican formulaciones acuosas de poliuretano como imprimador de adhesión a parquet de haya de 10 g/m² y se gelifican parcialmente en un sistema UV a una velocidad de cinta de 40 m/min. Posteriormente, se aplica un imprimador (Laromer® PE 56F (mezcla comercialmente disponible de acrilato de poliéster y acrilato de epóxido de

BASF SE, Ludwigshafen): diacrilato de 1,6-hexanodiol; 70:30) con un grosor de capa fina de 25 g/m² y se gelifica parcialmente en el sistema UV a una velocidad de cinta de 35 m/min. Se cura la segunda capa de imprimador dos veces con el sistema UV a una velocidad de cinta de 10 m/min.

Ejemplos de aplicación: roble

- 5 Se aplican formulaciones acuosas de poliuretano como imprimador de adhesión a parqué de roble de 10 g/m² y se gelifican parcialmente en un sistema UV a una velocidad de cinta de 40 m/min. Posteriormente, se aplica un imprimador (Laromer® PE 56F (mezcla comercialmente disponible de acrilato de poliéster y acrilato de epóxido de BASF SE, Ludwigshafen): diacrilato de 1,6-hexanodiol; 70:30) con un grosor de capa fina de 25 g/m² y se gelifica parcialmente en el sistema UV a una velocidad de cinta de 35-40 m/min. Se aplica la segunda capa del imprimador y se irradia por el mismo procedimiento. Se cura la tercera capa dos veces con el sistema UV a una velocidad de cinta de 10 m/min.

Se usó como fotoiniciador para el hidroimprimador Irgacure® 500 de BASF (mezcla 1:1 de 1-hidroxiclohexilfenilcetona y benzofenona), y para imprimador Irgacure 184.

- 15 Prueba de la moneda: Se pasa una moneda sobre la superficie del parqué bajo presión a un ángulo agudo. Si hay pérdida de adhesión del recubrimiento UV, esto se muestra por blanqueamiento por estrés (se forma un arañazo claramente discernible). Si la madera puede deformarse sin pérdida de adhesión del recubrimiento UV, esto puede describirse como una muy buena prueba de la moneda.

Prueba de la moneda:

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Haya	OK	OK	OK	OK
Roble	OK	OK	OK	OK

- 20 Plano de Hamberger:

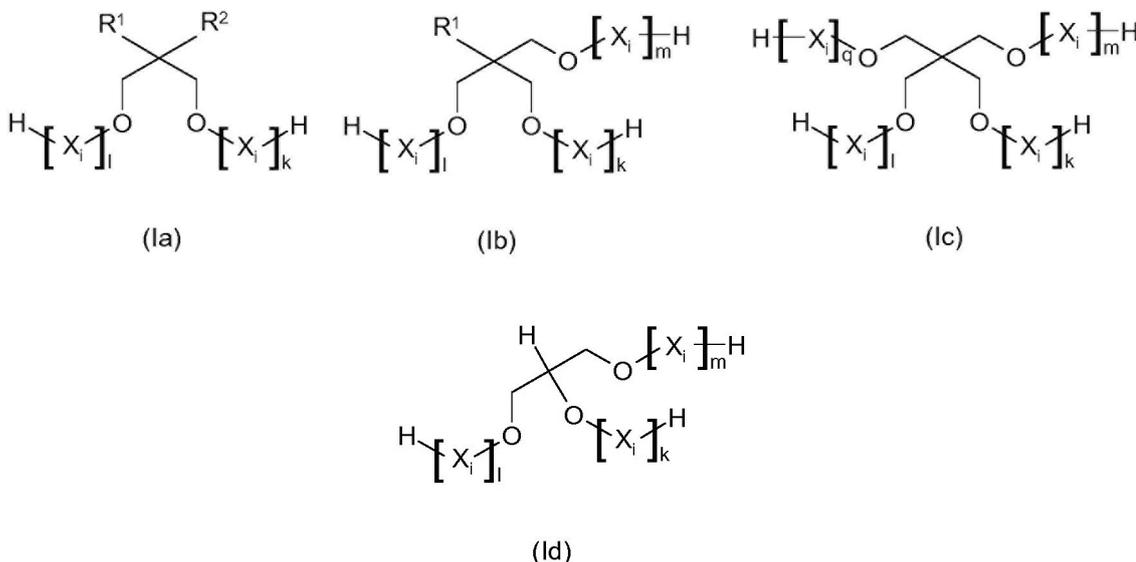
El plano de Hamberger sirve para probar la adhesión de la estructura de recubrimiento global al sustrato (parqué de haya). Se presiona un espécimen de prueba metálico definido sobre la superficie de prueba (parqué barnizado). Con este fin, se aumenta la fuerza que actúa sobre la superficie de prueba de 0 a 50 N hasta que haya un daño visible en el sistema de barnizado del parqué.

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Haya	20	19	17	18
Roble	23	24	21	20

- 25 Los resultados de la prueba muestran un nivel comparable dentro de la precisión de la medida entre los recubrimientos basados en ejemplos de la invención y comparativos.

REIVINDICACIONES

- 1.- El uso de un (met)acrilato de uretano (A) que comprende, como componentes de formación,
- (a) al menos un isocianato que tiene al menos 2 funciones isocianato,
 - (b) al menos un poli(óxido de alquileno)-poliéter que tiene al menos 2 funciones hidroxilo,
 - 5 (c) al menos un (met)acrilato hidroxifuncional que tiene exactamente una función hidroxilo y al menos una función (met)acrilato,
 - (d) al menos un compuesto que tiene al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos una función ácida,
 - (e) opcionalmente al menos un compuesto que tiene al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo básico para la neutralización de los grupos ácidos del componente (d),
 - 10 (f1) al menos un poli(óxido de alquileno)-polieteralcohol que tiene un peso molecular medio numérico Mn de al menos 600 g/mol,
 - (f2) opcionalmente, al menos un monoalcohol (f2) que tiene exactamente una función hidroxilo y ningún grupo funcional adicional más allá de ese,
 - (g) opcionalmente al menos una diamina o poliamina,
 - 15 (h) opcionalmente al menos una amina primaria o secundaria (h) para la activación de los grupos (met)acrilato, en composiciones de recubrimiento.
- 2.- El uso de un (met)acrilato de uretano según la reivindicación 1, en el que el isocianato (a) es un diisocianato (ciclo)alifático.
3. El uso de un (met)acrilato de uretano según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente (b) comprende dioles o polioles alcoxilados de fórmula (la) a (ld)
- 20



En las que

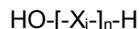
25 R¹ y R² son cada uno independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈ opcionalmente sustituido con arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos,

k, l, m, q son cada uno independientemente un entero de 1 a 15, preferiblemente 1 a 10 y más preferiblemente 1 a 7, y

30 cada X_i para i= 1 a k, 1 a l, 1 a m y 1 a q puede seleccionarse independientemente 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-, preferiblemente del grupo de -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- y -CH(CH₃)-CH₂-O-, y más preferiblemente -CH₂-CH₂-O-,

en que Ph es fenilo y Vin es vinilo.

- 4.- El uso de un (met)acrilato de uretano según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el componente (b) es un polialquilenglicol de fórmula



5 en la que

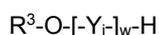
X_i para cada i= 1 a n puede seleccionarse independientemente del grupo consistente en -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O y -CH(CH₃)-CH₂-O- y más preferiblemente -CH₂-CH₂-O-, y

n puede ser un entero de 5 a 60, preferiblemente de 7 a 50 y más preferiblemente de 10 a 45.

- 10 5.- El uso de un (met)acrilato de uretano según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente (c) se selecciona del grupo consistente en (met)acrilato de 2-hidroxiethyl, (met)acrilato de 2- o 3-hidroxiisopropilo, 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-hexanodiol, di(met)acrilato de glicerilo, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritilo, 2-hidroxiethyl(met)acrilamida, 2-hidroxiisopropil(met)acrilamida y 3-hidroxiisopropil(met)acrilamida.

- 15 6.- El uso de un (met)acrilato de uretano según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que está presente un componente (d) seleccionado del grupo consistente en ácido mercaptoacético (ácido tioglicólico), ácido mercapropiónico, ácido mercaptosuccínico, ácido hidroxiacético, ácido hidroxipropiónico (ácido láctico), ácido hidroxisuccínico, ácido hidroxipivalico, ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxidodecanoico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido hidroxietanosulfónico, ácido hidroxipropanosulfónico, ácido mercaptoetanosulfónico, ácido mercaptopropanosulfónico, ácido aminoetanosulfónico, ácido aminopropanosulfónico, glicina (ácido aminoacético), ácido N-ciclohexilaminoetanosulfónico, ácido N-ciclohexilaminopropanosulfónico, ácido iminodiacético, sales de amonio o metal alcalino de (N-(2'-carboxiethyl)etilendiamina) del ácido 6-amino-4-azahexanocarboxílico y (N-(2'-sulfoethyl)etilendiamina) del ácido 5-amino-3-azapentanosulfónico.

- 25 7.- El uso de un (met)acrilato de uretano según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente (f1) es uno de fórmula



en la que

R³ es como se define anteriormente,

- 30 w es un entero de 12 a 50, preferiblemente de 15 a 45 y más preferiblemente de 20 a 40 y

cada Y_i para i= 1 a w puede seleccionarse independientemente 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-, preferiblemente del grupo de -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- y -CH(CH₃)-CH₂-O-, y más preferiblemente -CH₂-CH₂-O-,

35 en que Ph es fenilo y Vin es vinilo.

- 8.- El uso de un (met)acrilato de uretano según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que están presentes tanto un compuesto (d) seleccionado del grupo consistente en ácido dimetilolpropiónico y ácido dimetilolbutírico como un compuesto seleccionado del grupo consistente en (N-(2'-carboxiethyl)etilendiamina) del ácido 6-amino-4-azahexanocarboxílico y (N-(2'-sulfoethyl)etilendiamina) del ácido 5-amino-3-azapentanosulfónico.

- 40 9.- El uso de un (met)acrilato de uretano según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se añade el compuesto (g) a la mezcla de reacción cuando el contenido de NCO de la misma (calculado a 42 g/mol) es de al menos 0,2 % en peso y no mayor de 1,5 % en peso, para el recubrimiento de madera, materiales basados en madera, sustratos que contienen madera y fibras de celulosa.

- 45 10.- El uso de un (met)acrilato de uretano según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición de (met)acrilato de uretano (A) se selecciona como sigue:

(a) 100 % en moles de funciones isocianato,

(b) de 25 a 75 % en moles de funciones hidroxilo (basado en las funciones isocianato en (a)), preferiblemente de 40 a 60 % en moles,

(c) de 25 a 75 % en moles de funciones hidroxilo (basado en las funciones isocianato en (a)), preferiblemente

de 30 a 50 % en moles,

(d) de 0 a 30 % en moles de funciones hidroxilo (basado en las funciones isocianato en (a)), preferiblemente de 0 a 20 % en moles,

(e) de 0 a 5 % en moles de grupos reactivos con isocianato (basado en las funciones isocianato en (a)),

5 (f1) de 5 a 15 % en moles de funciones hidroxilo (basado en las funciones isocianato en (a)), preferiblemente de 5 a 10 % en moles de funciones hidroxilo,

(f2) de 0 a 5 % en moles de funciones hidroxilo (basado en las funciones isocianato en (a)),

(g) de 0 a 5 % en moles de funciones amino (basado en las funciones isocianato en (a)),

10 (h) hasta 0,4, preferiblemente de 0,01 a 0,2 mol, más preferiblemente de 0,02 a 0,1 mol, de átomos de hidrógeno amínicos de grupos amino primarios o secundarios por 1 mol de grupos (met)acrilato en los compuestos (A) y/o (B),

con la condición de que la suma total de las funciones hidroxilo en los componentes (b), (c), (d), (e) y (f) sume hasta 100 % en moles de funciones hidroxilo (basado en las funciones isocianato en (a)).

15 11.- El uso de (met)acrilatos de uretano según la reivindicación 1 en composiciones de recubrimiento para recubrimiento e impregnación de sustratos que contienen lignina y sustratos que contienen plástico.

12.- El uso de (met)acrilatos de uretano según la reivindicación 1 en composiciones de recubrimiento para recubrimiento de madera, materiales basados en madera, sustratos que contienen madera, fibras de celulosa y materias primas de papel.

20 13.- El uso de (met)acrilatos de uretano según la reivindicación 1 en composiciones de recubrimiento para imprimación de adhesión de parqueté, superficies barnizadas de muebles, corcho y materiales basados en madera comprimida.