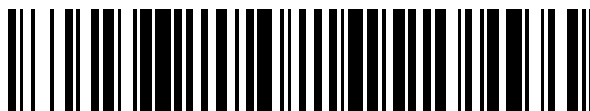


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 020**

51 Int. Cl.:

C07C 69/54 (2006.01)

C07D 493/04 (2006.01)

C09D 133/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2013 PCT/EP2013/056137**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13144033**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2013 E 13713132 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 2831032**

54 Título: **Compuestos (met)acrilados endurecibles por radiación**

30 Prioridad:

30.03.2012 US 201261617870 P
12.06.2012 EP 12171575
01.03.2013 US 201361771233 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.10.2018

73 Titular/es:

ALLNEX BELGIUM S.A. (50.0%)
Anderlechtstraat 33
1620 Drogenbos , BE y
DAICEL-ALLNEX LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

LINDEKENS, LUC;
ARCENEAUX, JOANN;
CLEYMANS, RUBEN;
NAGAKAWA, ICHIRO;
TANABIKI, FUMIO y
HIBIU, HIDEO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 687 020 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

Compuestos (met)acrilados endurecibles por radiación

Antecedentes de la invención

5 Pueden producirse compuestos (met)acrilados endurecibles por radiación comercialmente a partir de fuentes petroquímicas. El suministro mundial de petróleo se está agotando y la demanda de productos de derivación petroquímica puede acabar sobrepasando el suministro disponible. En consecuencia, aumentaría el precio de mercado del petróleo y de productos derivados del petróleo, haciéndolos menos deseables.

10 La biología ofrece una alternativa atractiva para los fabricantes industriales que buscan reducir o sustituir su dependencia del petróleo y de productos de derivación petroquímica. La sustitución de productos petroquímicos y de productos de derivación petroquímica con productos o materias primas derivadas de recursos biológicos (productos bioderivados) puede ofrecer muchas ventajas. Los productos y la materia prima procedentes de fuentes biológicas son renovables; también pueden ser una respuesta a la creciente demanda de productos respetuosos con el medio ambiente y al aumento de precio de los productos de derivación petroquímica.

15 Los polioles de éter cíclico bioderivados obtenidos de diversos cultivos presentan una estructura química excepcional que podría satisfacer la necesidad de resinas endurecibles por radiación más seguras y sostenibles. La estructura cíclica nanoaromática de estos derivados proporciona un módulo elevado de elasticidad a la tracción y una alta temperatura de transición vítrea.

Se conoce la preparación de polioles de éster cíclico a partir de materia prima biológica tal como maíz, trigo o celulosa y en varias publicaciones ya han sido descritos varios acrilatos fabricados de estos.

20 Sin embargo, los derivados conocidos de acrilatos de polioles de éster cíclico bioderivados están limitados a la acrilación directa de los polioles o de sus derivados alcoxilados.

El documento US 2009/0018300 da a conocer varios polioles bioderivados y sus derivados de acrilato, que son usados como bloques funcionales para la síntesis de polímeros.

25 Los documentos WO 2011/048739 y WO 2011/048750 dan a conocer el derivado de acrilato de la isosorbida y composiciones del mismo endurecibles por radiación. Estos productos y composiciones presentan velocidades altas inesperadas de endurecimiento combinadas con bajas viscosidades y propiedades aceptables como tinta o recubrimiento.

30 En la técnica se describen pocos derivados de acrilato adicionales de polioles de éter cíclico. Los documentos WO 2009/153168, WO 2007/120459 y US 2002/0013482 describen derivados aromáticos (met)acrilados de polioles de éter cíclico y su uso como compuestos quirales.

Por otro lado, hoy hay una auténtica necesidad de mercado de desarrollo de una amplia gama de compuestos (met)acrilados bioderivados endurecibles por radiación para su uso en composiciones endurecibles por radiación para recubrimientos, tintas, barnices de sobreimpresión, adhesivos y compuestos.

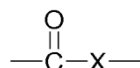
Compendio de la invención

35 Con estos antecedentes, los inventores proporcionan ahora una composición endurecible por radiación que comprende

- al menos un 5% en peso con respecto al peso total del contenido orgánico no volátil de la composición de al menos un compuesto (met)acrilado (A) preparado a partir de

40 (a) al menos un poliol de éter cíclico,

(b) al menos un compuesto de enlace alifático (b1) y/o (b2), seleccionándose el compuesto de enlace (b1) de compuestos cíclicos (b11) que contienen al menos un grupo



45 en el ciclo, en el que X = O o NH, de hidroxiácidos (b12) y/o de óxidos de alquileo (b13) que contienen de 2 a 4 átomos de carbono y seleccionándose el compuesto de enlace (b2) de epialohidrininas o poliisocianatos,

(c) un compuesto (met)acrilante,

en el que, si se usan ambos compuestos (b1) y (b2), el compuesto (b1) forma un resto que enlaza el poliol de éter cíclico (a) con el compuesto de enlace (b2) que se une al compuesto (met)acrilante (c), y

en el que al menos se usa un compuesto (b2) si se usa un compuesto (b13),

5 en el que, si hay presente un compuesto (b2) y se lo selecciona entre poliisocianatos, el compuesto (met)acrilante (c) es un compuesto (c2) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato, así como al menos un grupo (met)acrilóilo,

10 en el que, si no hay presente un compuesto (b2) o está presente y se lo selecciona entre epihalohidrinas, el compuesto (met)acrilante (c) es un ácido insaturado (c1),

en el que, si hay presente un compuesto (b2), la cantidad de los compuestos (a), (b1), (b2) y (c) suma hasta el 100%,

15 en el que, si no hay presente un compuesto (b2), las cantidades de los compuestos (a), (b1) y/o (b2) y (c1) suman hasta el 100%,

- opcionalmente, un monómero reactivo diluyente (B),
- opcionalmente, al menos un compuesto (C) seleccionado entre (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de uretano, oligómeros (met)acrilados alcoxilados, epoxi (met)acrilatos, (met)acrilatos aminados, (met)acrílicos (met)acrilados, (co)polímeros (met)acrílicos y poliésteres inertes que, opcionalmente estén clorados, y
- al menos un fotoiniciador (D).

Los compuestos (met)acrilados (A) presentes en la composición endurecible por radiación de la invención pueden presentar una o más de las siguientes ventajas:

- 25 • permiten lograr un endurecimiento rápido y bueno,
- se cree que son no tóxicos,
- 30 • pueden tener buena solubilidad con otros componentes de una formulación UV (por ejemplo, con (met)acrilatos),
- pueden tener una baja viscosidad aceptable,
- pueden tener temperaturas de transición vítrea dentro de un intervalo aceptable,
- 35 • pueden tener bajo amarilleamiento,
- pueden presentar cierta resistencia a la inhibición de oxígeno,
- 40 • pueden permitir crear resinas endurecibles por radiación con un algo contenido renovable,
- pueden ser usados para la fabricación de materiales compuestos.

La presente invención da a conocer, además, un procedimiento para fabricar tal compuesto (met)acrilado (A) usado.

45 En un aspecto adicional de la presente invención, las composiciones (por ejemplo, las composiciones de recubrimiento, las tintas, los barnices de sobreimpresión, los adhesivos o las matrices de material compuesto) de la invención que comprenden compuestos (met)acrilados (A) enumerados pueden presentar una o más de las siguientes ventajas:

- pueden ser usadas para fabricar recubrimientos duros,
- 50 • pueden ser usadas para fabricar recubrimientos que tienen resistencia mejorada a los arañazos y/o a la abrasión,
- pueden ser usadas para fabricar recubrimientos que tienen resistencia mejorada a los impactos,
- permiten lograr una dureza más que aceptable con materiales que tienen menor funcionalidad,
- 55 • pueden ser usadas en el envasado de alimentos debido a su propiedad de baja migración,
- pueden tener muy buenas propiedades de flujo,
- 60 • tienen alta reactividad UV,

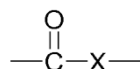
- pueden tener una baja viscosidad aceptable,
- pueden tener bajo amarilleamiento,
- 5 • pueden tener buenas propiedades mecánicas una vez endurecidas (por ejemplo, buena resistencia a los arañazos),
- pueden proporcionar excelente adhesión a, por ejemplo, plásticos,
- 10 • pueden ser endurecidas en presencia de oxígeno,
- no es preciso que sean formuladas con bisfenol A.

Otro aspecto adicional de la invención versa sobre un artículo o un sustrato en el cual se aplica una composición que comprende los compuestos (met)acrilados (A) enumerados.

15 Descripción detallada de la invención

En un primer aspecto de la invención, el compuesto (met)acrilado (A) presente en la composición endurecible por radiación de la invención es preparado a partir de:

- (a) al menos un poliol de éter cíclico,
- 20 (b) al menos un compuesto de enlace alifático (b1) y/o (b2), seleccionándose el compuesto de enlace (b1) de compuestos cíclicos (b11) que contienen al menos un grupo



- 25 en el ciclo, en el que X = O o NH, de hidroxiácidos (b12) y/o de óxidos de alquileo (b13) que contienen de 2 a 4 átomos de carbono y seleccionándose el compuesto de enlace (b2) entre epihalohidrinatos o poliisocianatos,

- (c) (al menos) un compuesto (met)acrilante,
- en el que, si se usan ambos compuestos (b1) y (b2), el compuesto (b1) forma un resto que enlaza el poliol de éter cíclico (a) con el compuesto de enlace (b2) que se une al compuesto (met)acrilante (c), y

- 30 en el que al menos se usa un compuesto (b2) si se usa un compuesto (b13),
- en el que, si hay presente un compuesto (b2) y se lo selecciona entre poliisocianatos, el compuesto (met)acrilante (c) es un compuesto (c2) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato, así como al menos un grupo (met)acrilóilo,

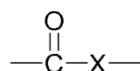
- 35 en el que, si no hay presente un compuesto (b2) o está presente y se lo selecciona entre epihalohidrinatos, el compuesto (met)acrilante (c) es un ácido insaturado (c1),

- 40 en el que, si hay presente un compuesto (b2), la cantidad de los compuestos (a), (b1), (b2) y (c) suma hasta el 100%, y

en el que, si no hay presente un compuesto (b2), las cantidades de los compuestos (a), (b1) y/o (b2) y (c1) suman hasta el 100%.

- 45 El compuesto (met)acrilado (A) usado en la presente invención es producido normalmente según un procedimiento que comprende la etapa de hacer reaccionar:

- (a) al menos un poliol de éter cíclico,
- (b) al menos un compuesto de enlace alifático (b1) y/o (b2), seleccionándose el compuesto de enlace (b1) de compuestos cíclicos (b11) que contienen al menos un grupo



- 50 en el ciclo, en el que X = O o NH, de hidroxiácidos (b12) y/o de óxidos de alquileo (b13) que contienen de 2 a 4 átomos de carbono y seleccionándose el compuesto de enlace (b2) entre epihalohidrinatos o

poliisocianatos,

(c) al menos un compuesto (met)acrilante,

en el que, si se usan ambos compuestos (b1) y (b2), el compuesto (b1) forma un resto que enlaza el poliol de éter cíclico (a) con el compuesto de enlace (b2) que se une al compuesto (met)acrilante (c), y

5 en el que al menos se usa un compuesto (b2) si se usa un compuesto (b13),

10 en el que, si hay presente un compuesto (b2) y se lo selecciona entre poliisocianatos, el compuesto (met)acrilante (c) es un compuesto (c2) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato, así como al menos un grupo (met)acrilóilo,

en el que, si no hay presente un compuesto (b2) o está presente y se lo selecciona entre epihalohidrinatos, el compuesto (met)acrilante (c) es un ácido insaturado (c1),

15 en el que, si hay presente un compuesto (b2), la cantidad de los compuestos (a), (b1), (b2) y (c) suma hasta el 100%, y

en el que, si no hay presente un compuesto (b2), las cantidades de los compuestos (a), (b1) y/o (b2) y (c1) suman hasta el 100%.

20 Las palabras que comportan el número singular también incluyen el plural y viceversa, a no ser que se indique otra cosa.

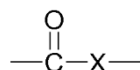
Con "(met)acrilado" se quiere indicar que los compuestos (A) usados contienen uno o más grupos acrilóilo, uno o más grupos metacrilóilo o una mezcla de ambos.

25 Con "polioles" se quiere designar compuestos orgánicos que tienen dos o más grupos hidroxilo. A menudo se prefieren los dioles.

Los polioles de éter cíclico (a) son compuestos que tienen al menos un grupo de éter cíclico y al menos dos grupos hidroxilo. Polioles de éter cíclico (a) preferentes son polioles de éter cíclico bioderivados que son compuestos derivados o sintetizados por una materia prima biológica renovable, tal como, por ejemplo, materias primas agrícolas, forestales, vegetales, bacterianas o animales. Ejemplos no exhaustivos de tales compuestos son anhdrohexitoles. 30 Los anhdrohexitoles se obtienen por deshidratación de hexitoles como sorbitol, manitol, iditol, que se producen reduciendo el grupo carbonilo de hexosas como glucosa, manosa, idosa, que normalmente se derivan de varias materias primas biológicas como trigo, maíz o celulosa. Los anhdrohexitoles son, preferentemente, dianhdrohexitoles como dianhdromanitol, dianhdroorbitol, dianhdroiditol y mezclas de los mismos. El dianhdrohexitol es, 35 preferentemente, dianhdroorbitol, siendo isosorbida lo más preferente. Algunas empresas se han especializado en su producción.

Los compuestos (b) según la invención son compuestos alifáticos. El uso de compuestos alifáticos (b) permite ventajosamente preparar compuestos (met)acrilados (A) que tienen una durabilidad mejorada, especialmente en términos de resistencia al amarilleamiento y que tienen menor viscosidad en comparación con sus equivalentes aromáticos.

40 Con compuesto de enlace (b1) se quiere indicar un compuesto alifático capaz de formar un resto que enlaza el poliol de éter cíclico (a) ya sea al compuesto de enlace (b2), cuando esté presente, o al agente (met)acrilante (c). El compuesto (b1) tiene, al menos, un grupo reactivo hacia grupos hidroxilo y al menos un grupo reactivo hacia ya sea el compuesto de enlace (b2) o el agente (met)acrilante (c). Este último grupo puede estar presente originalmente en el compuesto (b1) o ser resultado de la reacción de (b1) con el poliol. El compuesto (b1) se selecciona generalmente 45 de compuestos cíclicos (b11) que contienen al menos un grupo



en el ciclo, en el que X = O o NH, de hidroxiaácidos (tales como el ácido glicólico) (b12) y/o de óxidos de alquileo (b13) que contienen de 2 a 4 átomos de carbono.

50 El compuesto (b11) es, ventajosamente, un compuesto en el que X es oxígeno. El compuesto (b11) es un compuesto alifático. Compuestos cíclicos (b11) adecuados incluyen lactonas, lactamas, lactidas, carbonatos cíclicos y mezclas de los mismos. Particularmente adecuados son las lactonas, las lactamas y las lactidas alifáticas, los carbonatos cíclicos y mezclas de los mismos. Compuestos cíclicos (b11) preferidos son las lactonas, las lactidas y mezclas de las mismas. Lactonas particularmente preferentes son ε-caprolactona, δ-valerolactona, γ-butirolactona, y lactonas de ácidos hidroxicarboxílicos, tales como ácidos 2-hidroxicarboxílicos —por ejemplo, ácido glicólico y ácido láctico—,

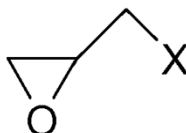
ácidos 3-hidroxicarboxílicos —por ejemplo, ácido 3-hidroxi propiónico, ácido 3-hidroxi butírico, ácido 3-hidroxi valérico y ácido hidroxipiválico—. Más preferidas son la ϵ -caprolactona, la δ -valerolactona, la γ -butirolactona y mezclas de las mismas, siendo la más preferida la ϵ -caprolactona. Lactidas particularmente preferidas son la L-, meso- y/o D-lactida y mezclas de las mismas. Compuestos cíclicos (b11) más preferidos son las lactidas. Las lactidas son, ventajosamente, lactidas bioderivadas.

El compuesto (b12) es un hidroxiácido alifático, lo que significa un compuesto que tiene un grupo hidroxilo y un grupo de ácido carboxílico. El compuesto (b12) puede corresponder a la forma abierta de las lactonas enumeradas anteriormente. El compuesto (b12) preferido es ácido glicólico, también denominado ácido hidroxiacético.

Compuestos (b13) adecuados incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de los mismos. Se prefieren el óxido de etileno, el óxido de propileno y mezclas de los mismos.

El compuesto de enlace (b2) es normalmente seleccionado entre epihalohidrinas alifáticas o poliisocianatos alifáticos. Las epihalohidrinas son compuestos que tienen un esqueleto de oxirano halometílico (Esquema 1) en el que X es un átomo halógeno. Epihalohidrinas preferidas son epifluorohidrina, epiclorohidrina (también denominada epiclorhidrina), epibromohidrina y/o epiyodohidrina. Más preferida es la epiclorhidrina.

Esquema 1



Con poliisocianato se quiere designar un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato. Normalmente, el poliisocianato contiene no más de seis grupos isocianato, más preferentemente no más de tres grupos isocianato. Ejemplos de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos que pueden usarse son: 1,6-diisocianato hexano (HDI), 1,1'-metileno bis[4-isocianatociclohexano] (H12MDI), 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI). Ejemplos de poliisocianatos que contienen más de dos grupos isocianato son los derivados biuret e isocianurato de los diisocianatos anteriormente mencionados. Poliisocianatos alifáticos que contienen más de dos grupos isocianato son, por ejemplo, los derivados de los diisocianatos anteriormente mencionados, como isocianurato y biuret de 1,6-diisocianato hexano.

En una variante de la presente invención, el poliisocianato es, preferentemente, un diisocianato.

En otra variante, el polisocianato es, preferentemente, un triisocianato tal como un isocianurato. El uso de un triisocianato mejora ventajosamente la resistencia al impacto del compuesto de (met)acrilato (A) formado.

En otra variante adicional, el poliisocianato es una mezcla de al menos un diisocianato y al menos un triisocianato.

Con compuesto (met)acrilante (c) se quiere designar un compuesto que comprende al menos un grupo (met)acrililo y al menos un grupo reactivo hacia compuestos (b1) o (b2) reivindicados, dependiendo de los compuestos usados para la preparación del compuesto (met)acrilado (A), o hacia sus productos de reacción con el poliol de éter cíclico (a). Normalmente, los compuestos (met)acrilantes (c) son seleccionados de compuestos (c1) y/o de compuestos (c2).

Los compuestos (c1) son seleccionados de un ácido insaturado y/o de un equivalente adecuado del mismo. Ejemplos de equivalentes adecuados son, por ejemplo, el haluro de ácido del ácido insaturado, el correspondiente anhídrido del ácido insaturado y/o un éster alquílico inferior del ácido insaturado. Con alquilo inferior se quiere decir un alquilo C₁-C₄. Particularmente aptos para su uso en la presente invención son el ácido (met)acrílico, el anhídrido de ácido (met)acrílico, un haluro de ácido (met)acrílico, y/o un éster alquílico inferior de ácido (met)acrílico. Ejemplos de haluros de ácido (met)acrílico adecuados son cloruro de ácido (met)acrílico, bromuro de ácido (met)acrílico y/o yoduro de ácido (met)acrílico. Con éster alquílico inferior se quiere designar en particular el éster alcohólico inferior de un ácido insaturado, tal como ácido (met)acrílico. El alcohol inferior es, preferentemente, un alcohol alifático C₁-C₄. Los ésteres alquílicos inferiores preferidos son, por ejemplo, ésteres metílicos, ésteres etílicos, ésteres n-propílicos y/o ésteres isopropílicos de ácido (met)acrílico. Cuando se usa un haluro de ácido (met)acrílico y/o anhídrido de ácido (met)acrílico, es deseable trabajar en condiciones anhidras para evitar la hidrólisis de los compuestos. Preferidos para su uso en la invención son los monoácidos insaturados. Un compuesto (c1) sumamente preferente es el ácido (met)acrílico.

Los compuestos (c2) son compuestos que contienen al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato, así como al menos un grupo (met)acrililo. Normalmente, los compuestos (c2) son compuestos que contienen al menos un grupo (met)acrililo y una (o esencialmente una) función nucleófila capaz de reaccionar con grupos isocianato, tales como un grupo hidroxilo. Otros grupos posibles son los grupos amino y/o tiol. No obstante, se prefieren los grupos hidroxilo. Compuestos (c2) útiles incluyen los productos de esterificación de polioles alifáticos y/o aromáticos con ácido (met)acrílico que tienen una funcionalidad hidroxilo media residual de aproximadamente 1.

Pueden usarse compuestos monohidroxi mono(met)acrilóilo, así como compuestos monohidroxi poli(met)acrilóilo.

Compuestos monohidroxi mono(met)acrilóilo preferidos son el (met)acrilato hidroximetílico, el (met)acrilato hidroxietílico, el (met)acrilato hidroxipropílico y/o el (met)acrilato hidroxibutílico. Más preferidos son los derivados de acrilato.

- 5 Los compuestos monohidroxi poli(met)acrilóilo son normalmente los productos de esterificación parcial del ácido (met)acrílico con polioles tri, tetra, penta o hexahídricos o mezclas de los mismos. Los expertos en la técnica saben que la (met)acrilación parcial de tales polioles da lugar a una mezcla de productos que tienen de uno a seis grupos (met)acrilato y que una forma posible de clasificar la mezcla es midiendo su valor hidroxilo. En el presente caso, el valor hidroxilo es tal que la funcionalidad hidroxilo media residual de la mezcla es uno (o esencialmente uno). Ejemplos preferentes de compuestos monohidroxi poli(met)acrilóilo son compuestos que comprenden al menos dos funciones (met)acrilato, tales como di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de trimetilpropano, di(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de ditrimetilpropano, penta(met)acrilato de dipentaeritritol y sus equivalentes (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados. Compuestos monohidroxi poli(met)acrilóilo más preferidos son el di(met)acrilato de glicerol y el di(met)acrilato de trimetilpropano. Otro compuesto más preferido de monohidroxi poli(met)acrilóilo es tri(met)acrilato de pentaeritritol.

Los más preferidos son los derivados de acrilato.

- En este contexto, también es posible usar productos de reacción de tales polioles con óxido de etileno, óxido de propileno y/o lactonas, que se añaden a estos polioles en una reacción de apertura de anillo. Ejemplos de lactonas adecuadas son ϵ -caprolactona, δ -valerolactona, γ -butirolactona. Para el mismo fin pueden usarse glicólidos y lactidas. Estos polioles modificados o no modificados son parcialmente esterificados con ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos hasta que se alcanza la funcionalidad hidroxilo residual deseada. Ejemplos de compuestos útiles en esta categoría son Tone M100 (Dow Chemicals), Bisomer PEMCURE 12A (Cognis) y/o los productos (o aductos) de reacción de un compuesto hidroxilo (met)acrilóilo y, por ejemplo, galácido de liberación lenta (GALACTIC SA), FUTERRO® Lactide LF (Futerro), PURALACT® L, PURALACT® D o PURASORB® G (Purac), o mezclas de estos (de cualesquiera de estos).

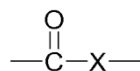
También pueden usarse compuestos (c2) obtenidos de la reacción de ácido (met)acrílico con compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos que tienen funcionalidad epoxi, que formen un compuesto que tenga funcionalidad hidroxilo junto con al menos una funcionalidad (met)acrílica.

- Los compuestos (c2) más preferidos son el acrilato hidroxietílico, el diacrilato de glicerol, el diacrilato de trimetilpropano y mezclas de los mismos. Otro compuesto (c2) sumamente preferido es el triacilato de pentaeritritol.

En una variante particular de la presente invención, también puede usarse una mezcla de compuestos monohidroxi mono(met)acrilóilo y de compuestos monohidroxi poli(met)acrilóilo. Se prefieren mezclas de derivados de acrilato, tales como una mezcla de acrilato hidroxietílico y triacilato de pentaeritritol "PETIA" (mezcla de tri y tetraacrilato).

- En un primer modo de ejecución de la presente invención, hay presente al menos un compuesto de enlace (b2). En particular, se proporciona un compuesto (met)acrilado (A) preparado a partir de:

- (a) al menos un polioli de éter cíclico,
- (b) al menos un compuesto de enlace alifático (b2) seleccionado de epihalohidrininas o poliisocianatos y, opcionalmente, al menos un compuesto de enlace alifático (b1) seleccionado de compuestos cíclicos (b11) que contienen al menos grupo



en el ciclo, en el que X = O o NH, de hidroxiácidos (b12) y/o de óxidos de alquileo (b13) que contienen de 2 a 4 átomos de carbono,

- (c) (al menos) un compuesto (met)acrilante,

en el que, si se usan ambos compuestos (b1) y (b2), el compuesto (b1) forma un resto que enlaza el polioli de éter cíclico (a) con el compuesto de enlace (b2) que se une al compuesto (met)acrilante (c),

- en el que, si el compuesto (b2) se selecciona entre poliisocianatos, el compuesto (met)acrilante (c) es un compuesto (c2) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato, así como al menos un grupo (met)acrilóilo,

en el que, si el compuesto (b2) se selecciona entre epihalohidrininas, el compuesto (met)acrilante (c) es un ácido insaturado (c1) y

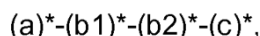
en el que la cantidad de los compuestos (a), (b1), (b2) y (c) suma hasta el 100%.

5 En una primera realización del primer modo de ejecución de la presente invención, el compuesto (met)acrilado (A) que hay presente en la composición endurecible por radiación según la invención se prepara a partir de un poliol de éter cíclico (a), un compuesto de enlace alifático (b2) seleccionado entre epihalohidrinas y un compuesto (met)acrilante (c1) seleccionado entre ácidos insaturados. En esta primera realización, el compuesto (b2) enlaza el poliol de éter cíclico (a) al compuesto (met)acrilante (c1). El compuesto (A) usado según esta primera realización puede ser preparado de diferentes maneras. El compuesto (A) usado puede prepararse, por ejemplo, mediante un procedimiento que comprende una primera etapa en la que se hace reaccionar al poliol de éter cíclico con la epihalohidrina para formar un producto que tiene uno o más grupos epoxi, y una segunda etapa que comprende la reacción del producto obtenido en la primera etapa con uno o más compuestos (met)acrilantes adecuados. La reacción se lleva a cabo generalmente con calor y en presencia de uno o más catalizadores. Aunque no se requiere disolvente, puede usarse para facilitar la transferencia de calor y de masa y pueden añadirse uno o más inhibidores de la polimerización durante o después de la reacción. Dependiendo de las condiciones de reacción y de la estequiometría de reacción, la reacción del poliol de éter cíclico (a) con el compuesto de enlace (b2) puede dar lugar a una estructura extendida que comprende la repetición de enlaces (a)-(b2) y está terminada por grupos epoxi. Sin embargo, las estructuras preferidas no son extendidas. Después de la reacción con el compuesto (met)acrilante (c1), el compuesto (met)acrilado (A) preferido no contiene esencialmente ningún grupo epoxi residual. Normalmente, el compuesto (met)acrilado (A) tiene un valor epoxi residual por debajo de 0,1 miliequivalentes por gramo de compuesto (A).

20 En una segunda realización del primer modo de ejecución de la presente invención, el compuesto (met)acrilado (A) que hay presente en la composición endurecible por radiación según la invención se prepara a partir de un poliol de éter cíclico (a), un compuesto de enlace alifático (b2) seleccionado entre poliisocianatos, un compuesto (met)acrilante seleccionado entre compuestos (c2). En esta segunda realización, el compuesto (b2) enlaza al poliol de éter cíclico (a) con el compuesto (met)acrilante (c2). El compuesto (A) usado según esta segunda realización puede ser producido de muchas maneras. Por ejemplo, se puede hacer que los compuestos (a), (b2) y (c2) reaccionen juntos a la vez. Alternativamente, el compuesto (A) usado puede ser creado haciendo reaccionar de antemano un poliisocianato (b2) con un compuesto (met)acrilante (c2) para formar un aducto con al menos un grupo isocianato libre, al que se hace reaccionar posteriormente con un poliol de éter cíclico (a); o se puede hacer que reaccionen en primer lugar un poliol de éter cíclico (a) y poliisocianato (b2) y hacer reaccionar este producto, ulteriormente, con un compuesto (met)acrilante (c2). La reacción se lleva a cabo generalmente con calor y en presencia de uno o más catalizadores. Aunque no se requiere disolvente, puede usarse para facilitar la transferencia de calor y de masa y pueden añadirse uno o más inhibidores de la polimerización durante o después de la reacción. Dependiendo de las condiciones de reacción y de la estequiometría de reacción, la reacción del poliol de éter cíclico (a) con el compuesto de enlace (b2) puede dar lugar a una estructura extendida que comprende la repetición de enlaces (a)-(b2) y está terminada por grupos isocianato. Sin embargo, las estructuras preferidas no son extendidas.

35 Después de la reacción con el compuesto (met)acrilante (c2), el compuesto (met)acrilado (A) preferido no contiene esencialmente ningún grupo isocianato residual. Normalmente, el compuesto (met)acrilado (A) tiene un valor isocianato residual por debajo del 0,2% de NCO.

40 En una variante de estas dos primeras realizaciones, al menos un compuesto de enlace alifático (b1) es usado, además, para la preparación del compuesto (met)acrilado (A). En esta variante, el compuesto (met)acrilado (A) es generado, según se reivindica, a partir de un poliol de éter cíclico (a), un compuesto de enlace (b1), un compuesto de enlace (b2) y un compuesto (met)acrilante (c). El compuesto de enlace (b1) es normalmente seleccionado de compuestos (b11), de (b12) y/o de (b13), preferentemente de compuestos (b11). Compuestos (b11) preferentes se seleccionan de lactonas, lactamas, lactidas, carbonatos cíclicos y mezclas de los mismos; compuestos (b11) más preferentes se seleccionan de lactonas y lactidas y mezclas de las mismas, siendo lo más preferente que se seleccionen de lactidas. En esta variante, el compuesto (b1) forma un resto que enlaza el poliol de éter cíclico (a) con el compuesto de enlace (b2) que también se enlaza con el compuesto (met)acrilante (c) en una secuencia:



en la que

50 (a)*, (b2)* y (c)* son residuos, respectivamente, de (a), (b2) y (c)

(b1)* es un resto formado a partir de (b1).

55 El compuesto (b1) normalmente tiene al menos un grupo reactivo hacia grupos hidroxilo y al menos un grupo reactivo hacia el compuesto de enlace (b2). Este último grupo puede presentarse originalmente en el compuesto (b1) o ser el resultado de la reacción de (b1) con el poliol. Normalmente, cuando se usa un compuesto (b11), la reacción es una reacción de apertura de anillo. Las reacciones entre (a) y (b1) y entre (b1) y (b2) se pueden efectuar según cualquier método adecuado. Por ejemplo, en primer lugar puede formarse un aducto entre el poliol de éter cíclico (a) y el compuesto de enlace (b1), seguido por la reacción con el compuesto (b2) y el compuesto (c). generalmente, estas etapas se llevan a cabo con calor y en presencia de uno o más catalizadores. Aunque no se requiere disolvente, puede

usarse para facilitar la transferencia de calor y de masa y pueden añadirse uno o más inhibidores de la polimerización durante o después de la reacción. Como resultará evidente para la persona experta, dependiendo de la proporción equivalente del compuesto (b1) con respecto a los grupos hidroxilo del poliol de éter cíclico (a) y de las condiciones de reacción, puede tener lugar cierta oligomerización o polimerización del compuesto (b1). El número de unidades de repetición del resto (b1)* del aducto es generalmente de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5, más preferentemente de 1 a 2. Estas unidades están dispersas de manera aleatoria en los grupos hidroxilo del poliol de éter cíclico (a).

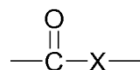
En la primera realización de la presente invención y en la variante de esta primera realización, las cantidades de los compuestos (a), (b2), (c1) y, opcionalmente, (b1) suman hasta el 100%.

En la segunda realización de la presente invención y en la variante de esta segunda realización, las cantidades de los compuestos (a), (b2), (c2) y, opcionalmente, (b1) suman hasta el 100%.

En un segundo modo de ejecución de la presente invención, hay presente al menos un compuesto de enlace alifático (b1). En particular, el compuesto (met)acrilado (A) que se usa en la composición endurecible por radiación de la invención se prepara a partir de:

(a) al menos un poliol de éter cíclico,

(b) al menos un compuesto de enlace alifático (b1) seleccionado de compuestos cíclicos (b11) que contienen al menos un grupo



en el ciclo, en el que X = O o NH, de hidroxiácidos (b12) y/o de óxidos de alquileo (b13) que contienen de 2 a 4 átomos de carbono, seleccionándose opcionalmente un compuesto de enlace (b2) entre epihalohidrinatos o poliisocianatos,

(c) al menos un compuesto (met)acrilante,

en el que, si se usan ambos compuestos (b1) y (b2), el compuesto (b1) forma un resto que enlaza el poliol de éter cíclico (a) con el compuesto de enlace (b2) que se une al compuesto (met)acrilante (c),

en el que al menos se usa un compuesto (b2) si se usa un compuesto (b13),

en el que, si hay presente un compuesto (b2) y se lo selecciona entre poliisocianatos, el compuesto (met)acrilante (c) es un compuesto (c2) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato, así como al menos un grupo (met)acrilólo,

en el que, si no hay presente un compuesto (b2) o está presente y se lo selecciona entre epihalohidrinatos, el compuesto (met)acrilante (c) es un ácido insaturado (c1),

en el que, si hay presente un compuesto (b2), la cantidad de los compuestos (a), (b1), (b2) y (c) suma hasta el 100%, y

en el que, si no hay presente un compuesto (b2), las cantidades de los compuestos (a), (b11) y/o (b12) y (c1) suman hasta el 100%.

En una tercera realización de la presente invención según el segundo modo de ejecución, el compuesto (met)acrilado (A) que está presente en la composición endurecible por radiación de la invención es preparado de un poliol de éter cíclico (a), un compuesto de enlace alifático (b1) seleccionado de compuestos (b11) y/o de compuestos (b12) y un compuesto (met)acrilante (c1) seleccionado entre ácidos insaturados y/o equivalentes adecuados del mismo. En esta tercera realización, el compuesto (b1) enlaza al poliol de éter cíclico (a) con el compuesto (met)acrilante (c1). El compuesto (A) según esta segunda realización puede ser producido de muchas maneras. El compuesto (A) que se usa puede ser preparado, por ejemplo, mediante un procedimiento que comprende una primera etapa en la que se hace reaccionar al poliol de éter cíclico con el compuesto de enlace alifático (b1) seleccionado de (b11) y/o (b12) según se describe en la variante anterior para formar un aducto, y una segunda etapa que comprende la reacción del aducto obtenido en la primera etapa con uno o más compuestos (met)acrilantes (c1) adecuados. La reacción se lleva a cabo generalmente con calor y en presencia de uno o más catalizadores. Aunque no se requiere disolvente, puede usarse para facilitar la transferencia de calor y de masa y pueden añadirse uno o más inhibidores de la polimerización durante o después de la reacción. En esta realización, el número de unidades de repetición del resto formado (b1)* del aducto es generalmente de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5, más preferentemente de 1 a 2. Los compuestos de enlace (b1) preferidos de esta realización son seleccionados de compuestos (b11), más preferentemente de lactonas, lactamas, lactidas, carbonatos cíclicos y mezclas de los mismos, siendo lo más preferible que sean de lactonas y lactidas y mezclas de las mismas.

En esta tercera realización de la presente invención, las cantidades de los compuestos (a), (b11) y/o (b12) y (c1) suman hasta el 100%.

En una cuarta realización de la presente invención según el segundo modo de ejecución, el compuesto (met)acrilado (A) que hay presente en la composición endurecible por radiación de la invención se prepara a partir de un poliol de éter cíclico (a), un compuesto de enlace alifático (b1), un compuesto de enlace alifático (b2) y un compuesto (met)acrilante (c). El compuesto de enlace (b1) es seleccionado normalmente de compuestos (b11), de (b12) y/o de (b13), preferentemente de compuestos (b11). Los compuestos de enlace (b11) preferidos son seleccionados de lactonas, lactamas, lactidas, carbonatos cíclicos y mezclas de los mismos, los compuestos (b11) más preferidos son seleccionados de lactonas y lactidas y mezclas de las mismas, siendo lo más preferible que se seleccionen de lactidas.

En esta realización, el compuesto (b1) forma un resto que enlaza el poliol de éter cíclico (a) con el compuesto de enlace (b2), que también se enlaza con el compuesto (met)acrilante (c) en la secuencia descrita anteriormente.

Normalmente, el compuesto (b1) tiene al menos un grupo reactivo hacia grupos hidroxilo y al menos un grupo reactivo hacia el compuesto de enlace (b2). Este último grupo puede estar presente originalmente en el compuesto (b1) o ser resultado de la reacción de (b1) con el poliol. Normalmente, cuando se usa un compuesto (b11), la reacción es una reacción de apertura de anillo. Las reacciones entre (a) y (b1) y entre (b1) y (b2) pueden llevarse a cabo según cualquier método adecuado. Por ejemplo, en primer lugar puede formarse un aducto entre el poliol de éter cíclico (a) y el compuesto de enlace (b1), seguido por la reacción con el compuesto (b2) y con el compuesto (c). Estas etapas generalmente se realizan con calor y en presencia de uno o más catalizadores. Aunque no se requiere disolvente, puede usarse para facilitar la transferencia de calor y de masa y pueden añadirse uno o más inhibidores de la polimerización durante o después de la reacción. Como resultará evidente para la persona experta, dependiendo de la proporción equivalente del compuesto (b1) con respecto a los grupos hidroxilo del poliol de éter cíclico (a) y de las condiciones de reacción, puede tener lugar cierta oligomerización o polimerización del compuesto (b1). El número de unidades de repetición del resto (b1)* del aducto es generalmente de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5, más preferentemente de 1 a 2. Estas unidades están dispersas de manera aleatoria en los grupos hidroxilo del poliol de éter cíclico (a).

En esta cuarta realización las cantidades de los compuestos (a), (b1), (b2) y (c) suman hasta el 100%.

En una primera variante de esta cuarta realización, el compuesto de enlace (b2) es seleccionado entre epihalohidrinas y el compuesto (met)acrilante (c) es seleccionado entre ácidos insaturados. Después de la reacción con el compuesto (met)acrilante (c), el compuesto (met)acrilado (A) preferido usado no contiene esencialmente ningún grupo epoxi residual. Normalmente, el compuesto (met)acrilado (A) que se usa tiene un valor epoxi residual por debajo de 0,1 miliequivalentes por gramo de compuesto (A).

En una segunda variante de esta cuarta realización, el compuesto de enlace (b2) es seleccionado entre poliisocianatos y el compuesto (met)acrilante (c) es seleccionado entre compuestos (c2). Después de la reacción con el compuesto (met)acrilante (c), el compuesto (met)acrilado (A) preferido usado no contiene esencialmente ningún grupo isocianato residual. Normalmente, el compuesto (met)acrilado (A) que se usa tiene un valor epoxi residual de isocianato por debajo del 0,2% de NCO.

Generalmente, los compuestos (met)acrilados (A) según la invención se preparan en ausencia de disolvente.

En una variante según la presente invención, puede usarse un disolvente para la preparación del compuesto (met)acrilado (A) para facilitar la transferencia de calor y de masa. Generalmente es usado en una cantidad entre el 5% en peso y el 90% en peso. Preferentemente, la cantidad de disolvente es al menos un 10% en peso, más preferentemente al menos un 15% en peso. Preferentemente, la cantidad de disolvente es, como máximo, un 60% en peso, más preferentemente un 30% en peso como máximo. Los porcentajes en peso se basan en el peso total del disolvente y los compuestos (a), (b) y (c).

Ejemplos de disolventes adecuados para su uso son acetato etílico, acetato butílico, acetato isobutílico, acetona, metil etil cetona (MEK), metil isobutil cetona (MIBK), diisobutil cetona, acetato de éter monobutílico de dietilenglicol y acetato monometílico de propilenglicol. El disolvente preferido es la metil etil cetona (MEK).

Los compuestos (met)acrilados (A) según la invención tienen normalmente una funcionalidad media de (met)acrilato de al menos 2, expresada como el número de grupos (met)acrilato por molécula del compuesto (met)acrilado (A). Los compuestos (met)acrilados (A) según la invención tienen normalmente una funcionalidad media de (met)acrilato de 20 como máximo; preferentemente, la funcionalidad media no supera 16, más preferentemente, no supera 12. Una funcionalidad media de 2 da compuestos (met)acrilados (A) que tienen buena resistencia a los arañazos y/o a la abrasión. Una mayor funcionalidad lleva a una mayor resistencia a los arañazos y/o a la abrasión.

Compuestos (A) preferidos usados según la invención son los compuestos acrilados (A).

Normalmente, los compuestos (met)acrilados (A) que están presentes en la composición endurecible por radiación de la invención tienen un peso molecular (PM) entre 200 y 2000 Daltones, calculado teóricamente en función de las cantidades reactivas usadas. Más normalmente, el peso molecular es al menos 250 Daltones, más preferentemente

al menos 300 Daltones. En general, el peso molecular es, como máximo, 1500 Daltones, más preferentemente 1000 Daltones como máximo. Normalmente, el peso molecular es, como máximo, 1400 Daltones, más preferentemente 1300 Daltones como máximo. Los pesos moleculares son pesos moleculares promedios en número.

5 Preferentemente, los compuestos (met)acrilados (A) usados tienen una viscosidad, medida a 25°C, que oscila entre 800 y 40.000 mPa·s. Normalmente, la viscosidad es, como máximo, 25.000 mPa·s, más preferentemente, 10.000 mPa·s como máximo.

10 En la variante particular de la invención en la que el compuesto (met)acrilado (A) usado se prepara en presencia de un disolvente, el compuesto (met)acrilado (A) tiene normalmente un PM entre 500 y 200.000 Daltones. Más normalmente, el peso molecular es de al menos 800 Daltones, más preferentemente de al menos 1000 Daltones. En general, el peso molecular es, como máximo, 150.000 Daltones, más preferentemente 100.000 Daltones como máximo. Los pesos moleculares son pesos moleculares promedios en número.

En esta variante, los compuestos (met)acrilados (A) usados tienen normalmente una viscosidad, medida a 25°C, que oscila entre 1 y 100.000 mPa·s. Normalmente, la viscosidad es, como máximo, 80.000 mPa·s, más preferentemente, como máximo, 50.000 mPa·s.

15 Una ventaja de los compuestos (met)acrilados (A) usados es su alta velocidad de endurecimiento. Los compuestos (A) descritos son muy adecuados para su uso en composiciones de recubrimiento. Las composiciones de recubrimiento de la invención pueden ser transparentes (por ejemplo, lacas) o pigmentadas. Las composiciones de la invención son particularmente aptas para la preparación de recubrimientos duros.

20 Los materiales de la invención también son adecuados, además, para ser usados en tintas, barnices y adhesivos. (Los materiales de la invención también son adecuados para ser usados en matrices para materiales compuestos (transparentes o pigmentados). Son aptos, además, para ser usados en aplicaciones de estereolitografía.

25 La presente invención permite crear los compuestos (met)acrilados (A) usados en la invención con un alto contenido renovable. Por ejemplo, pueden prepararse compuestos (A) en los que al menos un 1% en peso del contenido de carbono del compuesto proceda de materiales renovables, con respecto al peso total del compuesto (A). Normalmente, esta cantidad es al menos un 2% en peso, más preferentemente al menos un 5% en peso. El contenido en carbono de derivación natural puede ser incluso de hasta un 10% o aún más.

30 Las composiciones de la invención comprenden, con respecto al peso total del contenido orgánico no volátil de la composición, al menos un 5%, en peso, de los compuestos (met)acrilados (A). Normalmente, esta cantidad es de al menos un 20%, más normalmente de al menos un 50%, en peso. Normalmente, esta cantidad es, como máximo, un 90%, más normalmente, como máximo, un 70%, en peso.

A menudo, las composiciones de la invención comprenden, además, al menos un compuesto (B) que es diferente de los compuestos (A). El compuesto (B) es normalmente un monómero reactivo diluyente. El compuesto (B) normalmente contiene al menos un grupo endurecible por rayos de energía activa, más en particular al menos un grupo (met)acrilóilo, un grupo alilo y/o un grupo vinilo. Lo más normal son grupos (met)acrilóilo.

35 Normalmente, las composiciones de la invención comprenden, con respecto al peso total del contenido orgánico no volátil de la composición, del 0 al 90% en peso, más en particular del 5 al 60% en peso de compuestos (B). Cuando están presentes, normalmente están presentes en una cantidad de al menos un 10% en peso, más normalmente al menos un 20% en peso, con respecto al peso total del contenido orgánico no volátil de la composición. Normalmente, esta cantidad es, como máximo, un 80% en peso, más normalmente, como máximo, un 70% en peso.

40 Monómeros (B) adecuados son los monómeros mono y poli(met)acrilados. Ejemplos de tales monómeros (B) son butil(met)acrilato, metil(met)acrilato, isobutil(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato, n-hexil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato, iso-octil(met)acrilato, n-lauril(met)acrilato, octil/decil(met)acrilato, 2-hidroxietil(met)acrilato, fenoxietil(met)acrilato, nonilfenoletoxilato mono(met)acrilato, 2-(-2-etoxietoxi)etil(met)acrilato, 2-butoxietil(met)acrilato, 1,6-hexanodiol di(met)acrilato (HDD(M)A), di(met)acrilato de di o tri propilenglicol (DPGD(M)A, TPGD(M)A), di(met)acrilato de neopentilglicol etoxilado y/o propoxilado, tri(met)acrilato de pentaeritritol (PETI(M)A) y los derivados etoxilados y/o propoxilados del mismo, tri(met)acrilato de trimetilolpropano (TMPT(M)A) y los derivados etoxilados y/o propoxilados del mismo, tri(met)acrilato de di-trimetilolpropano (diTMPT(M)A), tri(met)acrilato de glicerol y los derivados etoxilados y/o propoxilados del mismo, di(met)acrilatos de dianhidrohexitoles (como el di(met)acrilato de isosorbida) y los derivados etoxilados y/o propoxilados de los mismos, di(met)acrilato de bisfenol A y los derivados etoxilados y/o propoxilados del mismo, (met)acrilato de éter fenilglicidílico y los derivados etoxilados o/propoxilados del mismo, los (met)acrilatos obtenidos de la esterificación con ácido (met)acrílico de éteres glicidílicos alifáticos, especialmente aquellos en los que la cadena de alquilo comprende de 6 a 24 átomos de carbono, más preferentemente de 8 a 18 átomos de carbono, y/o de ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos saturados o insaturados, especialmente los ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos alquílicos de cadena larga en los que la cadena de alquilo comprende de 6 a 24 átomos de carbono, más preferentemente de 8 a 18 átomos de carbono.

Los monómeros (B) preferidos son monómeros di y tri(met)acrilados, tales como di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol

(HDD(M)A), di(met)acrilato de di o tri propilenglicol (DPGD(M)A, TPGD(M)A), tri(met)acrilato de trimetilolpropano (TMPT(M)A) y los derivados etoxilados y/o propoxilados del mismo, tri(met)acrilato de pentaeritritol (PETI(M)A) y los derivados etoxilados y/o propoxilados del mismo, tri(met)acrilato de glicerol y los derivados etoxilados y/o propoxilados del mismo, di(met)acrilatos de dianhidrohexitoles (como el di(met)acrilato de isosorbida) y los derivados etoxilados y/o propoxilados de los mismos, di(met)acrilato de bisfenol A y los derivados etoxilados y/o propoxilados del mismo.

Las composiciones de la invención pueden contener, además, al menos un compuesto (C) que sea diferente del compuesto (met)acrilado (A) y del compuesto (B).

Normalmente, las composiciones de la invención comprenden, con respecto al peso total del contenido orgánico no volátil de la composición, al menos un 10% en peso de compuestos (C). Normalmente, esta cantidad es al menos un 20%, más normalmente al menos un 30%, en peso. Normalmente, esta cantidad es, como máximo, un 50%, más normalmente, como máximo, un 70%, en peso.

Los compuestos (C) pueden ser seleccionados de uno o más compuestos (met)acrilados que tengan un peso molecular (PM) entre 200 y 5.000 Daltones.

Normalmente, los compuestos (C) tienen un peso molecular (PM) y, más en particular, una media ponderada del peso molecular, entre 200 y 5.000 Daltones. Normalmente, el PM de estos compuestos es, al menos, 300 y, más preferentemente, al menos 500 Daltones. Normalmente, el PM de estos compuestos es, como máximo, 2.000 y, más preferentemente, como máximo, 1.000 Daltones.

Los compuestos (C) normalmente son oligómeros o polímeros; más normalmente, son oligómeros.

Preferentemente, los compuestos (C) son seleccionados de uno más de los siguientes: (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de uretano, oligómeros (met)acrilados alcoxilados, epoxi (met)acrilatos, (met)acrilatos aminados, (met)acrílicos (met)acrilados, (co)polímeros (met)acrílicos (también denominados acrílicos completos) y poliésteres inertes que, opcionalmente, estén clorados.

Ejemplos de (met)acrilatos de poliéster adecuados son compuestos de aceite de soja epoxidizados acrilados como EBECRYL® 860 (Cytec), (met)acrilatos de poliéster que contienen ácidos grasos —como EBECRYL® 870, EBECRYL® 657, EBECRYL® 450 (Cytec)— y (met)acrilatos de poliéster como EBECRYL® 800, EBECRYL® 884, EBECRYL® 810 y EBECRYL® 830 (Cytec).

Ejemplos de epoxi (met)acrilatos adecuados son el di(met)acrilato de éter diglicídico de bisfenol A (BADGED(M)A) y modificaciones del mismo (véanse, por ejemplo, EBECRYL® 3700 o EBECRYL® 600, EBECRYL® 3701, EBECRYL® 3703, EBECRYL® 3708 y EBECRYL® 3639 de Cytec).

Ejemplos de (met)acrilatos de uretano adecuados son EBECRYL® 284, EBECRYL® 264, EBECRYL® 210, EBECRYL® 230, EBECRYL® 1290 (Cytec).

Ejemplos de (met)acrilatos aminados adecuados son EBECRYL® 80, EBECRYL® 81, EBECRYL® 83, EBECRYL® 7100, P115 y otros.

Ejemplos de (co)polímeros (met)acrílicos adecuados que pueden usarse son EBECRYL® 745 y/o EBECRYL® 1200.

Ejemplos de poliésteres inertes adecuados incluyen, sin limitación, EBECRYL® 525 y, opcionalmente, variantes cloradas del mismo (tales como EBECRYL® 436 y otras).

Las composiciones de la invención comprenden, además, al menos un fotoiniciador (D). Normalmente, los fotoiniciadores (D) son añadidos en una cantidad entre el 0,1 y el 10%, en peso con respecto al peso total del contenido orgánico no volátil de la composición. Ejemplos de fotoiniciadores adecuados incluyen, sin limitación, un fotoiniciador de tipo cetona arílica (tal como una acetofenona, una benzofenona, una alquilaminobenzofenona, un bencilo, una benzoína, un éter de benzoína, un cetal dimetilico de benzoína, un benzoato de benzoilo, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona o un éster de α -aciloxima), un iniciador de fotopolimerización que contenga azufre (tal como un sulfuro o una tioxantona), un óxido de acilfosfina (tal como un óxido de acildiarilfosfina) u otros iniciadores de fotopolimerización. El iniciador de fotopolimerización puede ser usado como una mezcla de al menos dos tipos de los mismos en combinación. Además, el iniciador de fotopolimerización puede ser usado en combinación con un fotosensibilizador, tal como una amina. El fotoiniciador (D) usado puede ser un fotoiniciador polimérico. Ejemplos de fotoiniciadores poliméricos adecuados que pueden ser usados en el contexto de la presente invención son P36, P39 y similares.

Alternativamente, o además, las composiciones de la invención pueden comprender al menos un iniciador de polimerización de radicales, tal como peróxido de benzoilo, peróxido de ciclohexanona metílica, hidroperóxido de cumeno, peróxido de benceno diisopropílico, peróxido di-t-butílico, peróxido t-butílico y similares.

Las composiciones según la invención también pueden comprender un material de carga (E). Cuando se usa un material de carga (E), está normalmente presente en una cantidad de al menos un 10% en peso, más preferentemente al menos un 30%, siendo lo más preferible que sea de al menos un 50%. Normalmente, esta cantidad es, como máximo, un 90%, más normalmente, como máximo, un 80% en peso. Estas cantidades son con respecto al peso total

del contenido orgánico no volátil de la composición.

Ejemplos de materiales adecuados para ser usados como materiales de carga incluyen, sin limitación, sílice, zirconia, titanía, ceria, alúmina, óxido de antimonio, y mezclas de los mismos. Se prefieren los materiales de carga de sílice. El material de carga puede comprender, opcionalmente, grupos funcionales tales como grupos (met)acrilato.

- 5 Materiales de carga (E) preferidos son los materiales nanométricos de carga (también denominados nanopartículas o materiales de carga nanoparticulados) que tienen un diámetro volumétrico medio de 1 a 999 nm, preferentemente de 1 a 100 nm, determinado por fotodispersión dinámica. El diámetro volumétrico medio de las nanopartículas puede ser normalmente determinado por una técnica conocida de difracción/dispersión de láser usando, por ejemplo, un analizador de tamaño de partícula (por ejemplo, el producto de nombre "Nanotracer UPA-EX150" (suministrado por Nikkiso Co., Ltd.)). Con diámetro volumétrico medio se quiere decir un diámetro tal que la mitad del volumen de las partículas esté contenida en partículas que tienen un diámetro mayor y la mitad esté contenida en partículas que tienen un diámetro menor.

- 15 Los materiales de carga (E) más preferidos son nanopartículas de sílice. Se conocen algunos ejemplos no limitantes de nanopartículas de sílice disponibles comercialmente con los nombres comerciales NANOCRYL C146 (Hanse Chemie AG, dispersión de propoxiacrilato de neopentilglicol con un contenido de sílice del 50% en peso), NANOCRYL C150 (de Hanse Chemie AG, dispersión de triacrilato de trimetilpropano con un contenido de sílice del 50% en peso), MEK-ST (Nissan Chemical Industries, Ltd., dispersión de MEK con un contenido sólido del 30% en peso), MEK-ST-L (Nissan Chemical Industries, Ltd., dispersión de MEK con un contenido sólido del 30% en peso), MEK-ST-UP (suministrado por Nissan Chemical Industries, Ltd., dispersión de MEK con un contenido sólido del 20% en peso), MIBK-ST (suministrado por Nissan Chemical Industries, Ltd., dispersión de MIBK con un contenido sólido del 30% en peso), MIBK-SD (suministrado por Nissan Chemical Industries, Ltd., dispersión de MIBK con un contenido sólido del 30% en peso de sílice modificada en superficie), MIBK-SD-L (suministrado por Nissan Chemical Industries, Ltd., dispersión de MIBK con un contenido sólido del 30% en peso de sílice modificada en superficie), PL-3 (suministrado por Fusso Chemical Co., Ltd., dispersión de MEK con un contenido sólido del 20% en peso de sílice coloidal. Nanopartículas de sílice particularmente preferidas son las del MEK-ST.

El uso de un material de carga (E) en una composición según la presente invención mejora ventajosamente la resistencia a los arañazos y/o a la abrasión del recubrimiento obtenido de la composición.

- 30 En una primera realización de la presente invención, las composiciones que comprenden un material de carga (E) comprenden al menos un compuesto acrilado (A). En una segunda realización, las composiciones que comprenden un material de carga (E) comprenden al menos un compuesto (met)acrilado (A) que comprende el residuo de al menos un compuesto de enlace (b2) seleccionado entre poliisocianatos. En una tercera realización, las composiciones que comprenden un material de carga (E) comprenden al menos un compuesto (met)acrilado (A) preparado a partir de un compuesto de enlace (b2) seleccionado entre epihalohidrinas y ácido acrílico como compuesto (met)acrilante (c1). En una cuarta realización, las composiciones que comprenden un material de carga (E) comprenden al menos un compuesto (met)acrilado (A) que comprende el residuo de al menos un compuesto de enlace (b2) seleccionado entre epihalohidrinas y el residuo de al menos un compuesto de enlace (b1). En una quinta realización, las composiciones que comprenden un material de carga (E) comprenden al menos un compuesto (met)acrilado (A) que comprende el residuo de al menos un compuesto de enlace (b1).

- 40 Las composiciones según la presente invención que comprenden un material de carga (E) comprenden, preferentemente, al menos un compuesto acrilado (A).

- 45 En una realización particular de la invención, la composición de la invención es una composición de recubrimiento. Las composiciones de recubrimiento pueden ser transparentes (por ejemplo, lacas o barnices) o pigmentadas. Las composiciones de la invención presentaron, en particular, excelente adhesión en plásticos, incluyendo el cloruro de polivinilo, el policarbonato, el polietileno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, ..., etc. Una composición preferida de la invención es una composición de recubrimiento duro. Preferentemente, es una composición de recubrimiento duro para plásticos. Con composición de recubrimiento duro en el contexto de la invención se quiere designar una composición que, después de su endurecimiento, normalmente tiene una dureza Persoz de al menos 150 seg, medida a 25°C en películas de 40 micrómetros sobre vidrio. Otros métodos usados para clasificar la dureza de un recubrimiento son la resistencia a los arañazos o la resistencia a la abrasión, según se describe posteriormente.
- 50 Una composición de recubrimiento duro en el contexto de la invención pretende designar una composición que, después de su endurecimiento, normalmente tiene una resistencia a los arañazos expresada en un porcentaje de retención del brillo de al menos un 90% y/o una resistencia a la abrasión expresada como una diferencia de turbidez antes y después del ensayo de 10 como máximo.

- 55 En otra realización particular de la invención, la composición de la invención puede ser una tinta o un barniz de sobrepresión. La tinta puede ser una tinta usada en aplicaciones litográficas, flexográficas o de chorro de tinta. Las tintas de la invención pueden ser usadas en la industria del envasado, y son adecuadas para ser usadas en envases de alimentos y, más en particular, para el contacto indirecto con alimentos.

Las composiciones de la invención también pueden ser un adhesivo; son, además, aptas para formar matrices

poliméricas en materiales compuestos. Las composiciones de la invención también pueden ser usadas en aplicaciones de estereolitografía.

5 Los sustratos que pueden ser tratados o recubiertos con composiciones de la invención incluyen metal, madera, papel, hormigón, plásticos (porosos y no porosos), vidrio, así como superficies de revestimiento. Artículos o materiales a los que se aplica la composición de recubrimiento pueden contener ya, por ejemplo, una o más capas de recubrimiento (por ejemplo, los artículos o el material ya puede contener una imprimación o una capa base).

10 Las composiciones de la invención pueden ser aplicadas sobre un sustrato mediante cualquier técnica adecuada usada en la técnica, incluyendo, sin limitación, recubrimiento con brocha, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rodillo, recubrimiento por cortina, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por vacío, impresión flexográfica, impresión por huecograbado, impresión litográfica, impresión por inyección de tinta, etc.

Las composiciones de la invención normalmente tienen una viscosidad a 25°C en el intervalo de 400 a 150.000 mPa·s. Más preferentemente, la viscosidad a esta temperatura está en el intervalo de 400 a 100.000 mPa·s, siendo lo más preferible que esté entre 400 y 50.000 mPa·s.

15 Las composiciones de la invención pueden endurecerse mediante exposición a radiaciones actínicas, tales como radiaciones ultravioleta, rayos γ , rayos X, o mediante un haz de electrones. Normalmente endurecen por irradiación ultravioleta, generalmente en presencia de un fotoiniciador, que puede ser un fotoiniciador polimérico. También pueden endurecer por irradiación con un haz de electrones, permitiendo el uso de composiciones carentes de fotoiniciador. Las composiciones según la invención proporcionan un endurecimiento rápido, comparable al de las formulaciones de endurecimiento rápido del estado de la técnica que no contienen ningún poliol de éter cíclico.

20 El tiempo y las condiciones de endurecimiento pueden variar según los constituyentes de la composición, el grosor de película de recubrimiento y la fuente de rayos de energía activa usada. Habitualmente, el endurecimiento se logra por irradiación durante de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 60 segundos. Además, con el fin de completar la reacción de endurecimiento, puede llevarse a cabo un tratamiento por calor después de la irradiación con rayos de energía activa.

25 Aunque pueden usarse disolventes, las composiciones de la invención normalmente comprenden, como máximo, un 0,1% en peso de disolventes. Habitualmente, esta cantidad es, como máximo, un 0,01% en peso, más preferentemente, como máximo, un 0,001% en peso.

30 Los compuestos (met)acrilados (A) presentes en la composición endurecible por radiación de la invención normalmente son compuestos insolubles en agua. Con "compuesto insoluble en agua" se quiere designar en la presente invención que el compuesto no es autoemulsionable ni autodispersable, sino que forma emulsiones o dispersiones en agua o en soluciones acuosas en presencia de un emulsionante externo adecuado. Normalmente, tales composiciones a base de agua (emulsiones o dispersiones) comprenderían, como máximo, un 70% en peso de agua. Habitualmente, esta cantidad sería, como máximo, un 65% en peso; más preferentemente, como máximo, un 50% en peso.

35 Otro aspecto adicional de la invención se refiere a una composición de recubrimiento, una tinta, un barniz de sobreimpresión, un adhesivo o una matriz de material compuesto que comprende al menos una composición según la invención. También se proporcionan composiciones de recubrimiento, tintas, barnices de sobreimpresión, adhesivos o matrices de materiales compuestos de al menos un compuesto y/o al menos una composición según la invención.

40 Otro aspecto adicional de la invención se refiere a un artículo o a un sustrato sobre el que se aplica una composición de la invención, habitualmente en al menos una de sus superficies. En particular, se proporciona un artículo o un sustrato que es recubierto, completa o parcialmente, con una composición de la invención. La composición de recubrimiento puede ser una capa dura según se ha descrito anteriormente.

45 Otro aspecto adicional de la invención se refiere a un artículo o a un envase para alimentos impreso con una tinta o un barniz de sobreimpresión que comprende al menos una composición según la invención. El envase para alimentos es, en particular, un envase para el contacto indirecto con el alimento.

50 Otro aspecto adicional de la invención se refiere a una matriz (transparente o pigmentada) de material compuesto que comprende al menos una composición según la invención, y al menos un material de refuerzo. El material de refuerzo usado puede ser fibroso o no fibroso. Ejemplos de materiales no fibrosos incluyen, sin limitación, trihidrato de alúmina, sulfato de bario, carbonato cálcico, arcilla, microesferas de vidrio, caolín, materiales metálicos de carga, negro de humo, mica, materiales orgánicos de carga (serrín, mazorcas, cascarilla de arroz y cáscaras de cacahuets y de nueces), sílices, talco, wollastonita y otros materiales de dimensión nanométrica. Ejemplos de materiales fibrosos incluyen, sin limitación, fibras de boro, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras cerámicas, fibras de vidrio, fibras naturales (tales como, sin limitación, cáñamo, yute, lino, kenaf, fibras de hojas) o sintéticas, según se describe en los documentos US 8012573, EP2226171, US 7250209. A menudo, se usa un material de vidrio de carga como material de refuerzo. Ejemplos de materiales de vidrio de carga adecuados incluyen, sin limitación, fibras de vidrio, tejidos de vidrio, telas de vidrio no tejidas y otros tejidos de fibra de vidrio, cuentas de vidrio, copos de vidrio, polvos de vidrio, tipos de vidrio triturado, etcétera. Entre ellos, se prefieren las fibras de vidrio, los tejidos de vidrio y las telas de vidrio

no tejidas en vista de que son sumamente eficaces en la reducción del coeficiente de dilatación lineal. Las más preferentes son las telas de vidrio.

Otro aspecto adicional de la invención se refiere a un procedimiento de preparación de un artículo recubierto o de un sustrato recubierto, que comprende las etapas de aplicar una composición de recubrimiento de la invención en al menos una de sus superficies, seguido por el endurecimiento por radiación (por ejemplo, mediante radiación UV y/o haces de electrones). La composición de recubrimiento puede ser una capa dura, según se ha descrito anteriormente.

La invención será descrita ahora con más detalles en los siguientes ejemplos, que de ninguna forma se pretende que sean limitantes.

En toda la invención y, en particular, en los ejemplos, se han aplicado los siguientes métodos de medición.

10 Valor de epoxi: el valor de epoxi se mide según el método de estándares estadounidenses (ASTM) D-1652. Los resultados se documentan en miliequivalentes de funciones epoxi por gramo de producto (meq/g).

Valor de ácido: el valor de ácido se mide según el método de estándares estadounidenses (ASTM) D 974-64 y se expresa en mg de KOH/g de producto.

15 Valor de hidroxilo (valor de OH): el valor de hidroxilo se mide según ASTM E 222-73 y se expresa en mg de KOH/g de producto.

Valor de isocianato (valor de NCO): el valor de isocianato se mide según ASTM D2572-87 y se expresa en porcentaje de NCO.

20 Contenido de lactida: el contenido de lactida residual se mide mediante RMN ¹H (espectrómetro: Bruker Avance 300) usando CDCl₃ como disolvente. El porcentaje molar de lactida libre con respecto a la lactida polimerizada se determina mediante integración de los protones de metilo (dobletes con desplazamiento químico a δ 1,65) de la lactida en anillo y de los grupos metilo de la lactida polimerizada (dobletes ensanchados de δ 1,49 a 1,60) en anillo abierto.

25 Contenido de caprolactona: la determinación del contenido de caprolactona residual se efectúa mediante cromatografía de gases y se expresa en peso porcentual con respecto al peso total de la muestra. La medición se lleva a cabo con una inyección fraccionada/no fraccionada en una columna capilar y usando acetato ciclohexílico como referencia interna. Cromatógrafo de gases: Hewlett Packard 6890 equipado con un sistema de inyección fraccionada/no fraccionada y un detector FID o equivalente. Columna: Chrompack CP Sil 5CB - 25m - 0,4µm - 0,32mm (equivalente a HP-1 u OV-1).

30 Contenido de carbono de derivación natural (%CDN): el contenido de carbono de derivación natural es el porcentaje del carbono de derivación natural calculado con respecto al contenido total de carbono de la composición según la siguiente fórmula:

$$\%CDN = 100 * \text{cantidad de carbono de derivación natural} / (\text{cantidad de carbono de derivación natural} + \text{carbono de derivación petroquímica})$$

35 Peso molecular (CPG): el peso molecular promedio en número (Mn), el peso molecular medio ponderado (Mw) y la polidispersidad son determinados mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) convencional con los estándares de poliestireno EasyCal de Polymer Laboratories (gama de pesos moleculares: 200 - 7.500.000 g/mol). Se disuelve una pequeña parte de una muestra en tetrahidrofurano (THF) y se la inyecta en un cromatógrafo de líquidos (Merck-Hitachi L7100) equipado con 4 columnas de CPG (300mm × 7,5mm × 20µm) PLGel Mixta-A de poliestireno-divinilbenceno. Los componentes de la muestra son separados por las columnas de CPG en función de su tamaño molecular en solución y son detectados mediante un detector de índice de refracción. Los datos fueron juntados y procesados mediante el soporte lógico Polymer Laboratories Cirrus GPC.

40 Viscosidad: la viscosidad se mide con un viscosímetro rotativo a 25°C (a no ser que se especifique algo distinto) con una velocidad de cizallamiento definida de 20 s⁻¹, según DIN EN ISO 3219. El valor de la viscosidad se expresa en mPa·s.

45 Reactividad: la medición de reactividad consiste en la evaluación de la dosis mínima necesaria de radiación UV para endurecer el recubrimiento. Se aplica una película de 10 µm sobre papel y se la expone a radiaciones UV procedentes de una lámpara de mercurio de presión media no focalizada de 80 W/cm con una velocidad definida del transportador. Se varía la velocidad del transportador para determinar la velocidad máxima del transportador que ha de ser usada para obtener una película completamente endurecida. El carácter completamente endurecido se evalúa sometiendo la película a 50 dobles frotamientos con una bola de algodón empapada en acetona. Una película completamente endurecida no se ve visualmente afectada por este ensayo. Se denomina reactividad del recubrimiento a la dosis de radiación UV (expresada en velocidad del transportador (m/min)) necesaria para superar el ensayo de dobles frotamientos con acetona.

50

ES 2 687 020 T3

Criterios usados en las Tablas 3-1 y 3-2:

A (Excelente): 50 m/min o más

B (Buena): 30 m/min o más y menos de 50 m/min

C (Aceptable): 10 m/min o más y menos de 30 m/min

D (Deficiente): menos de 10 m/min

10 Temperatura de transición vítrea (Tg): La Tg se mide según ASTM E1640-09 y se expresa en °C. Las condiciones son las siguientes: modo de tracción DMA Q800 (TA Instruments), frecuencia: 1Hz; modo de tracción de deformación 10-30, frecuencia: 1Hz; perfil de calentamiento en deformación 10-30 µm: -50 to 250°C a 3°/min; dimensión de la muestra: 12 × 7,5 × 0,08 mm.

15 Módulo de Young: El módulo de Young se determina como la pendiente de la parte lineal de una curva de esfuerzo-deformación obtenida para una muestra de película independiente. Los resultados se expresan en MPa. La resina formulada se echa sobre un sustrato de liberación y, a continuación, endurecida 5 veces a la máxima velocidad de endurecimiento de la formulación en la cinta transportadora para la irradiación UV. Condiciones de medición de los experimentos de tracción: temperatura: 23°C; humedad relativa: 50%; máquina de ensayos de tracción Zwick Z010; velocidad del cabezal: 50mm/min; muestras rectangulares de dimensiones: 30 mm × 10 mm × 0,08 mm; número de muestras del ensayo: 3 - 5.

20 La dureza de los recubrimientos es evaluada según los 3 métodos descritos a continuación: dureza (Persoz), resistencia a los arañazos, resistencia a la abrasión. Los Ejemplos 5 a 7 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2 de la presente invención hacen uso de la prueba de Persoz y los Ejemplos 12 a 19 y los Ejemplos Comparativos 4 y 5 hacen uso de los ensayos de resistencia a los arañazos y la abrasión.

25 Dureza (Persoz): se mide la dureza en ensayos con péndulo para una película de 40 µm sobre vidrio, endurecida 2× con la dosis mínima de endurecimiento, y se la mide como el tiempo en segundos requerido para que la amplitud del péndulo caiga de 12° a 4°. Los recubrimientos más duros dan lugar a un tiempo de oscilación mayor (menor efecto de amortiguación).

30 Resistencia a los arañazos: Se midió un brillo de 60 grados de la superficie recubierta de una muestra antes de la prueba con un medidor de brillo, y se frotó la superficie revestida mediante 100 movimientos de vaivén de una lana de acero nº 0000 con una carga de 1 kg/cm². Después de la prueba, se midió el brillo de la porción frotada de la misma manera que antes del ensayo; se determinó una retención del brillo mediante cálculo según la siguiente ecuación; la retención del brillo calculado se evaluó según los siguientes criterios. Los resultados se indican como "Resistencia a los arañazos" en las tablas 3-1 y 3-2.

$$\% \text{retención del brillo} = \left(\frac{\text{brillo antes del ensayo}}{\text{brillo después del ensayo}} \right) \times 100$$

Criterios:

35 A (Excelente): 95% o más

B (Buena): 90% o más y menos del 95%

40 C (Aceptable): 80% o más y menos del 90%

D (Deficiente): menos del 80%

45 Resistencia a la abrasión: Se midió la turbidez de la superficie recubierta de una muestra con un nefelómetro antes y después de usar un medidor Taber de desgaste por frotamiento, y la diferencia en turbidez (Δ turbidez) entre antes y después del ensayo fue evaluada según los criterios mencionados a continuación, indicándose los resultados como "Resistencia a la abrasión" en las Tablas 3-1 y 3-2. Una rueda Taber (rueda abrasiva) usada en el ensayo es el nombre de producto "CS-10F" (suministrado por TABER Industries) y fue rotada 100 veces con una carga de 500 g a una velocidad de 60 revoluciones en 1 minuto.

Criterios:

50 A (Excelente): menos de 5

B (Buena): 5 o más y menos de 10

C (Aceptable): 10 o más y menos de 15

D (Deficiente): 15 o más

5 Resistencia al impacto: Se dejó caer una cabeza de impacto de 0,6 cm (500 g de carga) sobre la superficie recubierta de una muestra; se midió, usando un aparato de pruebas de impacto de tipo Du Pont, la altura en la posición más alta de la cabeza de impacto a la que el recubrimiento no se rompe y la resistencia al impacto fue evaluada según los criterios siguientes.

Criterios:

A (Excelente): 40 cm o más

10 B (Buena): 30 cm o más y menos de 40 cm

C (Aceptable): 20 cm o más y menos de 30 cm

D (Deficiente): menos de 20 cm

15 Resistencia al desgaste acelerado por acción de los elementos: Se sometió a una muestra con superficie recubierta a un ensayo de resistencia al desgaste acelerado por acción de los elementos usando una cámara climática de xenón y, 1500 después del inicio del ensayo, se observó la superficie y se evaluó la resistencia al desgaste acelerado por acción de los elementos según los criterios siguientes.

Criterios:

20 A (Excelente): sin cambio alguno

B (Buena): sin agrietamiento alguno, pero con brillo ligeramente menor

C (Aceptable): sin agrietamiento alguno, pero con brillo evidentemente menor

25 D (Deficiente): agrietamiento en toda la superficie

30 Fotodispersión dinámica: El diámetro volumétrico medio del material de carga puede ser normalmente determinado mediante una técnica conocida de difracción/dispersión de láser usando, por ejemplo, un analizador del tamaño de partícula (por ejemplo, el producto de nombre "Nanotrak UPA-EX150" (suministrado por Nikkiso Co., Ltd.)). Con diámetro volumétrico medio se quiere decir un diámetro tal que la mitad del volumen de las partículas esté contenida en partículas que tienen un diámetro mayor y la mitad esté contenida en partículas que tienen un diámetro menor.

Ejemplo 1

35 En un reactor de 3 bocas equipado con una columna Dean-Stark, se cargan 352 g de isosorbida (Polysorb P de Roquette) y 2200 g de epiclorohidrina y se los calienta hasta 115°C. Durante 10 horas, se suministran al reactor 400 g de una solución acuosa de NaOH al 50% mientras la mezcla de agua/epiclorohidrina es destilada continuamente. Después de la separación, la epiclorohidrina es devuelta al reactor. Cuando toda el agua ha sido eliminada al final del suministro de solución cáustica, la mezcla de reacción se destila a 150°C a presión reducida para eliminar el exceso de epiclorohidrina. A continuación, se añaden 600 g de acetona y se elimina la sal de NaCl por filtración. Se vuelve a destilar la resina epoxi a 150°C para eliminar la acetona. Se obtienen aproximadamente 525 g de una resina epoxi con un valor de epoxi de 4,5 meq/g.

40 Para la acrilación, se añaden al reactor 0,25 g de un catalizador de cromo (Hycat AO). Durante un periodo de aproximadamente 1 hora, se suministra a la resina epoxi una mezcla de 205 g de ácido acrílico, 0,8 g de catalizador de cromo y 0,5 g de hidroquinona a 95°C. La reacción continúa hasta que se alcanza un valor de ácido por debajo de 5 mg KOH/g y un valor de epoxi por debajo de 0,1 meq/g. La resina es diluida ulteriormente con TPGDA, obteniendo una composición con un 70% en peso de resina.

45 Ejemplo 2

50 Se cargan 145 g de isosorbida (Posysorb P de Roquette), 360 g de lactida L (Puralact L de Purac), 0,5 g de octoato de estaño, 0,5 g de trifenilfosfito y 0,25 g de monometiléter de hidroquinona (MEHQ) en un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador, un termopar unido a un termorregulador, un tubo de entrada de gas, una conexión al vacío y una columna de destilación. Se eleva la temperatura hasta 140°C y se mantiene esta temperatura hasta que el contenido de lactida libre sea menor del 3% molar.

55 Se enfría la mezcla añadiendo 356 g de tolueno, 156 g de ácido acrílico, 20 g de ácido metanosulfónico (70% en peso en agua), 0,15 g de óxido de cobre, 0,8 g de MEHQ. La mezcla es calentada hasta 120°C hasta que no se destila más agua. A continuación, la mezcla es enfriada hasta 60°C y se añaden otros 185 g de tolueno. La mezcla se lava tres veces con 150 g de agua y se seca mediante destilación azeotrópica. Posteriormente, el tolueno se separa por destilación a presión reducida de aproximadamente 4 kPa y el producto de reacción se filtra. El poliéster-acrilato así

obtenido tiene un color amarillento y una viscosidad de 6000 mPa·s a 25°C después de la disolución con un 30% en peso de TPGDA.

Ejemplo 3

5 Se cargan 130 g de isosorbida (Posysorb P de Roquette), 520 g de ε-caprolactona, 0,3 g de ácido fosfórico (85% en peso en agua) en un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador, un termopar unido a un termorregulador, un tubo de entrada de gas, una conexión al vacío y una columna de destilación. Se eleva la temperatura hasta 140°C y se mantiene esta temperatura hasta que el contenido de caprolactona libre sea menor del 1% en peso.

10 Se enfría la mezcla añadiendo 420 g de tolueno, 131 g de ácido acrílico, 18 g de ácido metanosulfónico (70% en peso en agua), 0,1 g de óxido de cobre, 0,7 g de MEHQ. La mezcla es calentada hasta 120°C hasta que no se destila más agua. A continuación, la mezcla es enfriada hasta 60°C y se añaden otros 310 g de tolueno. La mezcla se lava tres veces con 150 g de agua y se seca mediante destilación azeotrópica. Posteriormente, el tolueno se separa por destilación a presión reducida de aproximadamente 4 kPa y el producto de reacción se filtra. El poliéster-acrilato así obtenido tiene un color amarillento y una viscosidad de 800 mPa·s a 25°C.

15 Ejemplo 4

Un poliéster polioliol se sintetiza como sigue:

20 Se cargan 45 g de isosorbida (Posysorb P de Roquette), 180 g de ε-caprolactona, 0,1 g de ácido fosfórico (85% en peso en agua) en un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador, un termopar unido a un termorregulador, un tubo de entrada de gas, una conexión al vacío y una columna de destilación. Se eleva la temperatura hasta 140°C y se mantiene esta temperatura hasta que el contenido de caprolactona libre sea menor del 1%.

El poliéster obtenido tiene un valor OH de 147 mg KOH/g.

El acrilato de uretano se crea como sigue:

25 Al anterior poliéster se añaden: 130 g de diisocianato de isoforona (IPDI), 0,13 g de dilaurato dibutílico de estaño (DBTL) y se calienta la mezcla hasta 50°C. Después de la reacción exotérmica y a un valor de NCO del 7%, se añade durante 1 hora una mezcla de 67 g de acrilato hidroxietílico (HEA) y 0,13 g de MEHQ. La reacción continúa a 80°C hasta que el valor de NCO haya alcanzado el 0,2%. Mientras la mezcla enfría, se añade una cantidad adicional de 105 g de HDDA. La resina tiene una viscosidad de 34000 mPa·s a 25°C.

Ejemplo 20

30 Se cargan 100 g de isosorbida (Polysorb P de Roquette), 238,5 g de TDI (diisocianato de tolueno), 213 g de TPGDA, 0,5 g de BHT y 0,12 g de DBTL en un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador y un termopar unido a un termorregulador. La mezcla es calentada lentamente hasta 50°C para iniciar la reacción. Cuando se alcanza un valor de NCO de 4,0 meq/g, se eleva la temperatura hasta 65°C y se suministran durante 2 horas 159 g de HEA. La reacción continúa a 80°C hasta que el valor de NCO haya alcanzado el 0,2%.

35 La resina tiene una viscosidad de 100000 mPa·s a 60°C.

40 La Tabla 1 resume los componentes principales y sus cantidades usadas en los Ejemplos 1 a 4, así como algunas de sus características. En la Tabla 1 también se describen dos resinas comparativas (EBECRYL 605 y EBECRYL 284). Son resinas estándar endurecibles por radiación UV que no contienen polioliol de éter cíclico alguno. El EBECRYL 605 es un acrilato epoxi a base de bisfenol A diluido en diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA). No es a base de ninguna materia prima renovable y, normalmente, proporciona a una composición gran dureza y alta velocidad de endurecimiento. El EBECRYL 284 es un acrilato de uretano a base de caprolactona diluido en diacrilato de hexanodiol (HDDA). Tampoco es a base de ninguna materia prima renovable.

Tabla 1:

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 20	EB 605	EB 284
Resina (% en peso) formada de:	70	70	100	80	70	75	85
Isosorbida (% molar)	20	19	12,5	10	20		
Epiclorohidrina (% molar)	40						
ε-caprolactona (% molar)			62,5	50			
Lactida (% molar)		45					
IPDI (% molar)				20			

ES 2 687 020 T3

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 20	EB 605	EB 284
TDI					40		
HEA (% molar)				20	40		
Ácido acrílico (% molar)	40	36	25				
Disolución							
HDDA (% en peso)				20			15
TPGDA (% en peso)	30	30			30	25	
Viscosidad (25°C, mPa·s)	8500	6000	800	34000	100000 (60°C)	7000	56000
PM ¹ de las resinas no diluidas formadas	400	600	750	1300	720	520	1200
% CDN (diluyente no incluido)	33	78 ²	14	8,5	18	0	0
¹ PM teórico							
² Tanto la lactida como la isosorbida son bioderivadas							

Ejemplos 5 a 7 y Ejemplos Comparativos 1 y 2

Las resinas de los Ejemplos 1, 2 y 4 y EBECRYL 605 y EBECRYL 284 se formulan según se describe en la Tabla 2. Las formulaciones son evaluadas en cuanto a reactividad, dureza, Tg y módulo de Young según los métodos descritos anteriormente. En la Tabla 2 se resumen los resultados de las mediciones.

5 Tabla 2:

Partes	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. C. 1	Ej. C. 2
Resina no diluida del Ej. 1	70				
Resina no diluida del Ej. 2		70			
Resina no diluida del Ej. 4			60		
EB 605 no diluido				75	
EB 284 no diluido					64
TPGDA	30	30	20	25	20
HDDA			15		11
Additol BCPK	5	5	5	5	5
Reactividad (m/min)	>50	25	10	25	10
Dureza (seg)	173	191	184	225	178
Tg (°C)	70	61	65	85	54
Módulo de Young (MPa)	1206	1610	425	1651	288

10 Los resultados de evaluación de la Tabla 2 muestran que las composiciones según la presente invención tienen una reactividad similar o mayor que la de las composiciones de endurecimiento rápida del estado de la técnica que no contienen ningún polioli de éter cíclico. También presentan Tg y dureza similares o mayores, que los hacen ventajosos para aplicaciones de recubrimiento duro. En particular, el Ejemplo 5 muestra una reactividad sumamente elevada en comparación con el Ejemplo Comparativo 1, junto con una dureza y una Tg cercanas. El Ejemplo 7, en comparación con el Ejemplo Comparativo 2, tiene una reactividad similar y una dureza y una Tg ligeramente mayores.

Ejemplo 8

Se cargan 84 g de isosorbida (Posysorb P de Roquette), 255 g de diisocianato de isoforona (IPDI), 0,08 g de dilaurato

5 dibutílico de estaño (DBTDL) y 200 g de metil etil cetona (MEK) en un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador y un termopar unido a un termorregulador. La mezcla es calentada hasta 50°C. Después de la reacción exotérmica y a un valor de NCO del 9%, se añade durante 1 hora una mezcla de 67 g de acrilato hidroxietílico (HEA), 394 g de triacilato de pentaeritritol "PETIA" (mezcla de tri y tetraacrilato) y 0,64 g de monometiléter de hidroquinona (MEHQ). La reacción continúa a 70°C hasta que el valor de NCO haya llegado a menos del 0,1%. Se obtiene el acrilato de uretano 1 (UA1).

Ejemplo 9

10 Se cargan 79 g de isosorbida (Posysorb P de Roquette), 240 g de diisocianato de isoforona (IPDI), 0,08 g de dilaurato dibutílico de estaño (DBTDL) y 200 g de metil etil cetona (MEK) en un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador y un termopar unido a un termorregulador. La mezcla es calentada hasta 50°C. Después de la reacción exotérmica y a un valor de NCO del 9%, se añade durante 1 hora una mezcla de 481 g de triacilato de pentaeritritol "PETIA" (mezcla de tri y tetraacrilato) y 0,64 g de monometiléter de hidroquinona (MEHQ). La reacción continúa a 70°C hasta que el valor de NCO haya llegado a menos del 0,1%. Se obtiene el acrilato de uretano 2 (UA2).

Ejemplo 10

15 Se cargan 38 g de isosorbida (Posysorb P de Roquette), 294 g de isocianurato de diisocianato de hexano, 0,08 g de dilaurato dibutílico de estaño (DBTDL) y 200 g de metil etil cetona (MEK) en un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador y un termopar unido a un termorregulador. La mezcla es calentada hasta 50°C. Después de la reacción exotérmica y a un valor de NCO del 8%, se añade durante 1 hora una mezcla de 468 g de triacilato de pentaeritritol "PETIA" (mezcla de tri y tetraacrilato) y 0,64 g de monometiléter de hidroquinona (MEHQ). La reacción continúa a 70°C hasta que el valor de NCO haya llegado a menos del 0,1%. Se obtiene el acrilato de uretano 3 (UA3).

Ejemplo 11

25 Se cargan 67 g de isosorbida (Posysorb P de Roquette), 518 g de isocianurato de diisocianato de hexano, 0,08 g de dilaurato dibutílico de estaño (DBTDL) y 200 g de metil etil cetona (MEK) en un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador y un termopar unido a un termorregulador. La mezcla es calentada hasta 50°C. Después de la reacción exotérmica y a un valor de NCO del 10%, se añade durante 1 hora una mezcla de 215 g de acrilato hidroxietílico (HEA) y 0,64 g de monometiléter de hidroquinona (MEHQ). La reacción continúa a 70°C hasta que el valor de NCO haya llegado a menos del 0,1%. Se obtiene el acrilato de uretano 4 (UA4).

Ejemplo Comparativo 3

30 Se cargan 162 g de polietilenglicol (PEG600, PM 600), 452 g de isocianurato de diisocianato de hexano, 0,08 g de dilaurato dibutílico de estaño (DBTDL) y 200 g de metil etil cetona (MEK) en un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador y un termopar unido a un termorregulador. La mezcla es calentada hasta 50°C. Después de la reacción exotérmica y a un valor de NCO del 8%, se añade durante 1 hora una mezcla de 187 g de acrilato hidroxietílico (HEA) y 0,64 g de monometiléter de hidroquinona (MEHQ). La reacción continúa a 70°C hasta que el valor de NCO haya llegado a menos del 0,1%. Se obtiene el acrilato de uretano comparativo (Ej. C. 3).

35 Ejemplos 12-15 y Ejemplo Comparativo 4

Las resinas de los Ejemplos 8 a 11 y del Ejemplo Comparativo 3 son formuladas y evaluadas según se describe en la Tabla 3-1.

40 Las muestras usadas para evaluar la resistencia a los arañazos, a la abrasión, al impacto y al desgaste acelerado por acción de los elementos son preparadas como sigue. Se preparan paneles recubiertos, cada uno de los cuales tiene un grosor de recubrimiento de entre 8 y 10 µm aplicando cada composición a un panel de policarbonato de 2 mm de grosor (suministrado por Nippon Testpanel Co., Ltd.) usando una barra nº 12 de aplicación de capas de recubrimiento, secando la capa de recubrimiento en un horno a 80°C durante 5 minutos, endureciendo mediante irradiación la capa seca usando un irradiador UV (EYE INVERTOR GRANDAGE ECS-401GX, suministrado por Eye Graphics Co., Ltd.) con una irradiación máxima de 400 mW/cm² y una cantidad lumínica integrada de 860 mJ/cm².

45 Tabla 3-1

	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. C. 4
UA1 del Ej. 8	100				
UA2 del Ej. 9		100			
UA3 del Ej. 10			100		
UA4 del Ej. 11				100	

	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. C. 4
Ej. C. 3					100
Fotoiniciador ¹	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Resistencia a los arañazos	B	B	A	B	C
Resistencia a la abrasión	B	B	A	B	C
Resistencia al impacto	A	A	B	A	D
Resistencia al desgaste acelerado por acción de los elementos	A	A	B	A	D
Reactividad	B	B	A	B	D
¹ 1-hidroxiciclohexil fenil cetona					

5 Los resultados de evaluación de la Tabla 3-1 muestran que las composiciones según la presente invención tienen mejor rendimiento en términos de resistencia a los arañazos, resistencia a la abrasión, resistencia al impacto, resistencia al desgaste acelerado por acción de los elementos y reactividad que un acrilato de uretano que no contenga polioliol de éter cíclico alguno. Más en particular, la composición del Ejemplo 15 tiene rendimientos mejores que la composición of Ejemplo Comparativo 4.

Ejemplos 16 a 19 y Ejemplo Comparativo 5

Las resinas de los Ejemplos 8 a 11 y del Ejemplo Comparativo 3 son formuladas y evaluadas según se describe en la Tabla 3-2.

10 Tabla 3-2

	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. C. 5
UA1 del Ej. 8	100				
UA2 del Ej. 9		100			
UA3 del Ej. 10			100		
UA4 del Ej. 11				100	
Ej. C. 3					100
MEK-ST (30% de contenido de sílice) ¹	530	530	530	530	530
Fotoiniciador ²	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Resistencia a los arañazos	A	A	A	A	B
Resistencia a la abrasión	A	A	A	A	B
Resistencia al impacto	A	A	B	A	D
Resistencia al desgaste acelerado por acción de los elementos	A	A	B	A	D
Reactividad	B	B	A	B	D
¹ MEK-ST: Dispersión de sílice microparticulada con un diámetro volumétrico medio de 10 a 20 nm en metil etil cetona (nombre comercial MEK-ST® suministrado por Nissan Chemical Industries, Ltd.)					
² 1-hidroxiciclohexil fenil cetona					

La adición de sílice a las composiciones lleva a mejores rendimientos en la resistencia a los arañazos y a la abrasión de los recubrimientos, inclusive en el Ejemplo Comparativo 5. Además, las composiciones que comprenden compuestos (met)acrilados (A) según la presente invención siguen teniendo rendimientos mejores en términos de

resistencia a los arañazos, resistencia a la abrasión, resistencia al impacto, resistencia al desgaste acelerado por acción de los elementos y reactividad que un acrilato de uretano que no contenga poliol de éter cíclico alguno. Más en particular, la composición del Ejemplo 19 tiene rendimientos mejores que la composición of Ejemplo Comparativo 5.

- 5 Por ende, los compuestos (met)acrilados (A) según la invención que contienen un poliol de éter cíclico que puede ser obtenido de materias primas renovables son una sustitución posible y sostenible de las resinas del estado de la técnica de derivación petroquímica.

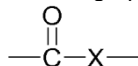
REIVINDICACIONES

1. Una composición endurecible por radiación que comprende

- al menos un 5% en peso con respecto al peso total del contenido orgánico no volátil de la composición de al menos un compuesto (met)acrilado (A) preparado a partir de

5 (a) al menos un poliol de éter cíclico,

- (b) al menos un compuesto de enlace alifático (b1) y/o (b2), seleccionándose el compuesto de enlace (b1) de compuestos cíclicos (b11) que contienen al menos un grupo



10 en el ciclo, en el que X = O o NH, de hidroxácidos (b12) y/o de óxidos de alquileo (b13) que contienen de 2 a 4 átomos de carbono y seleccionándose el compuesto de enlace (b2) de epihalohidrinatos o poliisocianatos,

- (c) un compuesto (met)acrilante,

15 en el que, si se usan ambos compuestos (b1) y (b2), el compuesto (b1) forma un resto que enlaza el poliol de éter cíclico (a) con el compuesto de enlace (b2) que se une al compuesto (met)acrilante (c), y

en el que al menos se usa un compuesto (b2) si se usa un compuesto (b13),

20 en el que, si hay presente un compuesto (b2) y se lo selecciona entre poliisocianatos, el compuesto (met)acrilante (c) es un compuesto (c2) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato, así como al menos un grupo (met)acrilóilo,

25 en el que, si no hay presente un compuesto (b2) o está presente y se lo selecciona entre epihalohidrinatos, el compuesto (met)acrilante (c) es un ácido insaturado (c1),

en el que, si hay presente un compuesto (b2), la cantidad de los compuestos (a), (b1), (b2) y (c) suma hasta el 100%,

30 en el que, si no hay presente un compuesto (b2), las cantidades de los compuestos (a), (b11) y/o (b12) y (c1) suman hasta el 100%,

- opcionalmente, un monómero reactivo diluyente (B),

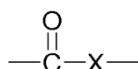
35 – opcionalmente, al menos un compuesto (C) seleccionado entre (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de uretano, oligómeros (met)acrilados alcoxilados, epoxi (met)acrilatos, (met)acrilatos aminados, (met)acrílicos (met)acrilados, (co)polímeros (met)acrílicos y poliésteres inertes que, opcionalmente estén clorados, y

- al menos un fotoiniciador (D).

40 2. La composición endurecible por radiación según la reivindicación 1 en la que el compuesto (met)acrilado (A) es preparado a partir de:

- (a) al menos un poliol de éter cíclico,

45 (b) al menos un compuesto de enlace alifático (b2) seleccionado de epihalohidrinatos o poliisocianatos y, opcionalmente, al menos un compuesto de enlace alifático (b1) seleccionado de compuestos cíclicos (b11) que contienen al menos un grupo



en el ciclo, en el que X = O o NH, de hidroxácidos (b12) y/o de óxidos de alquileo (b13) que contienen de 2 a 4 átomos de carbono,

- (c) (al menos) un compuesto (met)acrilante,

50 en el que, si se usan ambos compuestos (b1) y (b2), el compuesto (b1) forma un resto que enlaza el poliol de éter cíclico (a) con el compuesto de enlace (b2) que se une al compuesto (met)acrilante (c), y

en el que, si el compuesto (b2) se selecciona entre poliisocianatos, el compuesto (met)acrilante (c) es un compuesto (c2) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato, así como al menos un grupo (met)acrililo,

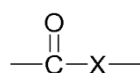
5 en el que, si el compuesto (b2) se selecciona entre epihalohidrinatas, el compuesto (met)acrilante (c) es un ácido insaturado (c1),

en el que la cantidad de los compuestos (a), (b1), (b2) y (c) suma hasta el 100%.

10 **3.** La composición endurecible por radiación según la reivindicación 1 en la que el compuesto (met)acrilado (A) es preparado a partir de:

(a) al menos un poliol de éter cíclico,

(b) al menos un compuesto de enlace alifático (b1) seleccionado de compuestos cíclicos (b11) que contienen al menos un grupo



15 en el ciclo, en el que X = O o NH, de hidroxiácidos (b12) y/o de óxidos de alqueno (b13) que contienen de 2 a 4 átomos de carbono y, opcionalmente, al menos un compuesto de enlace alifático (b2) seleccionado entre epihalohidrinatas o poliisocianatos,

(c) (al menos) un compuesto (met)acrilante,

20 en el que, si se usan ambos compuestos (b1) y (b2), el compuesto (b1) forma un resto que enlaza el poliol de éter cíclico (a) con el compuesto de enlace (b2) que se une al compuesto (met)acrilante (c),

en el que se usa al menos un compuesto (b2) si se usa un compuesto (b13),

25 en el que, si está presente un compuesto (b2) y se lo selecciona entre poliisocianatos, el compuesto (met)acrilante (c) es un compuesto (c2) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato, así como al menos un grupo (met)acrililo,

30 en el que, si no hay presente un compuesto (b2) o está presente y se lo selecciona entre epihalohidrinatas, el compuesto (met)acrilante (c) es un ácido insaturado (c1),

en el que, si hay presente un compuesto (b2), las cantidades de los compuestos (a), (b1), (b2) y (c) suman hasta el 100%, y

35 en el que, si no hay presente un compuesto (b2), las cantidades de los compuestos (a), (b11) y/o (b12) y (c1) suman hasta el 100%.

4. La composición endurecible por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el compuesto (B) contiene al menos un grupo (met)acrililo.

40 **5.** La composición endurecible por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el poliol de éter cíclico es seleccionado entre dianhidrohexitoles.

6. La composición endurecible por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el poliol de éter cíclico es isosorbida.

7. La composición endurecible por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el compuesto de enlace (b11) es seleccionado entre lactonas, lactidas, lactamas y mezclas de las mismas.

45 **8.** La composición endurecible por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el compuesto de enlace (b12) es ácido glicólico.

9. La composición endurecible por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el compuesto de enlace (b13) es seleccionado entre óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de los mismos.

50 **10.** La composición endurecible por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que la epihalohidrina es epiclorhidrina.

11. La composición endurecible por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el compuesto (met)acrilante (c1) es seleccionado entre ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos.

12. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el compuesto (met)acrilante (c2) es seleccionado entre acrilato hidroxietílico, diacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilpropano y mezclas de los mismos.
- 5 13. La composición endurecible por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que, además, comprende un material nanométrico de carga (E).
14. La composición endurecible por radiación según la reivindicación 13 en la que el material nanométrico de carga (E) es seleccionado entre sílice, zirconia, titania, ceria, alúmina, óxido de antimonio y está presente en una cantidad de al menos un 10% en peso con respecto al peso total del contenido orgánico no volátil de la composición.
- 10 15. La composición endurecible por radiación según la reivindicación 13 o 14 en la que el material de carga (E) es una sílice nanoparticulada que tiene un diámetro volumétrico medio entre 1 y 100 nm.
16. La composición endurecible por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende al menos un compuesto (C).
17. La composición endurecible por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 que es un recubrimiento, una tinta o un barniz de sobreimpresión.
- 15 18. Una película de recubrimiento obtenida endureciendo una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 mediante exposición a radiaciones actínicas.