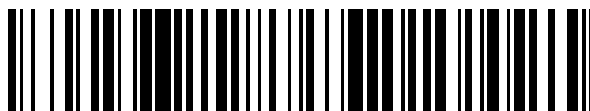


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 369**

51 Int. Cl.:

C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C09D 11/00 (2014.01)
C08G 18/81 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.08.2014 PCT/EP2014/067880**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015 WO15028397**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2014 E 14755074 (3)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 3039048**

54 Título: **(Met)acrilatos de poliuretano dispersables en agua, endurecibles mediante radiación**

30 Prioridad:

26.08.2013 EP 13181721

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERGER, SEBASTIAN;
THÜRY, PETER y
TRANter, KENNETH SHAUN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 707 369 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).

DESCRIPCION

(Met)acrilatos de poliuretano dispersables en agua, endurecibles mediante radiación

La presente invención se refiere a (met)acrilatos de poliuretano dispersables en agua, endurecibles mediante radiación, para composiciones de recubrimiento que comprenden estos últimos, al uso de los mismos y al procedimiento de producción de los mismos.

Los acrilatos de uretano dispersables en agua son ya conocidos, por ejemplo, a partir de los Documentos EP-A 98 752 o DE-A 2 936 039. La hidrofiliidad de estos sistemas conocidos se basa en la presencia de puntos iónicos, especialmente de grupos carboxilato o sulfonato, los cuales tienen cationes de metal alcalino o iones amonio como contraiones. Las aminas que se encuentran frecuentemente presentes (para neutralización o para incrementar la masa molar) pueden ocasionar al amarilleamiento de las composiciones de recubrimiento. Sin embargo, se requiere la masa molecular objetivo para rebajar la pegajosidad de las películas.

Los (met)acrilatos de poliuretano dispersables en agua, endurecibles mediante radiación se conocen, por ejemplo, a partir de las Patentes EP 694531 A2, DE 19525489 A1, DE 19810793 A1, DE 19933012 A1, DE 19957604 A1 o EP 1591502 A1.

Un factor común para todos los productos obtenibles a partir de los documentos citados es que la preparación de los (met)acrilatos de poliuretano descritos en ellos implica la reacción con al menos una di- o poliamina.

La Patente DE 10 2010 003308 describe (met)acrilatos de uretano emulsificables en agua, en los cuales se evita la adición de aminas para el estiramiento de la cadena con el fin de reducir el amarilleamiento.

La Patente DE 10 2010 001956 divulga (met)acrilatos de uretano dispersables en agua, endurecibles mediante radiación, los cuales pueden usarse como componentes aglomerantes para recubrimientos que muestran buena adhesión a un sustrato y que tienen una resistencia incrementada a la abrasión. Sin embargo, los poliéteres de óxido de polialquileño usados en la preparación de los (met)acrilatos de uretano muestran al menos dos grupos hidroxilo.

La Solicitud Internacional WO 2006/089935 divulga (met)acrilatos de uretano dispersables en agua, endurecibles mediante radiación, los cuales muestran buena estabilidad al almacenamiento y que pueden usarse como componentes aglomerantes para recubrimientos que tienen buenas propiedades de comportamiento mecánico y químico. Sin embargo, estos (met)acrilatos de uretano no contienen ningún poliéter alcohol de polióxido de alquileño monofuncional.

La Solicitud Internacional WO 2014/063920, la cual no ha sido publicada a la fecha de prioridad de la presente solicitud, divulga (met)acrilatos de uretano dispersables o solubles en agua, endurecibles mediante radiación, en los cuales los protectores usados en la formación de uretano son aminas substituidas por uno o más radicales hidrocarbilo, en los cuales los radicales hidrocarbilo conjuntamente tienen al menos 12 átomos de carbono. Una desventaja es que las aminas de este tipo son de baja disponibilidad comercial y disminuyen el objetivo de hidrofiliidad del (met)acrilato de uretano.

Las Solicitudes Internacionales WO 2008/098972 y WO 2010/018074, divulgan dispersiones acuosas de (met)acrilatos de uretano y el uso de los mismos para aplicaciones de chorro de tinta e impresión.

Una desventaja de los poliuretanos descritos en estos dos documentos es que sus propiedades cambian después de un almacenamiento prolongado.

Ha sido un objeto de la presente invención el desarrollar (met)acrilatos de uretano dispersables en agua, endurecibles mediante radiación que muestren buena estabilidad y buenas propiedades de pigmentación en dispersión.

El objeto se ha logrado mediante (met)acrilatos de uretano dispersables en agua, endurecibles mediante radiación (A) esencialmente formados a partir de

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

(b) al menos un diol (ciclo)alifático que tiene una masa molar menor de 700 g/mol,

(b2) al menos un poliéster diol que tiene una masa molecular promedio en peso Mw de 700 a 2000 y preferiblemente un índice de acidez según DIN 53240 no superior a 20 mg de KOH/g,

(c) al menos un compuesto (c) que tiene al menos un grupo reactivo isocianato y al menos un grupo insaturado polimerizable con radicales libres,

(d) al menos un compuesto que tiene al menos un grupo reactivo isocianato y al menos un grupo ácido,

(e) al menos una base de un metal alcalino para al menos neutralización parcial de los grupos ácidos del componente (d),

(f) opcionalmente al menos un monoalcohol que tiene exactamente una función hidroxilo, o al menos una mono- y di-alquilamina de C₁-C₄,

(g) al menos un poliéter alcohol de polióxido de alquileo monofuncional.

5 Los (met)acrilatos de uretano de la invención (A) muestran estabilidad al almacenamiento mejorada y buenas propiedades de pigmentación.

Es de manera particular ventajosamente posible el usar los (met)acrilatos de uretano (A) anteriormente descritos, opcionalmente en una mezcla con otros componentes endurecibles mediante radiación (B), como o en composiciones de recubrimiento y en tintas de impresión.

10 El componente (A) es al menos uno, preferiblemente uno a cuatro, más preferiblemente uno a tres, di- y/o polisocianatos (ciclo)alifáticos.

Estos son monómeros y/o oligómeros de diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos.

La funcionalidad NCO de un compuesto de este tipo es generalmente de al menos 1,8 y puede ser de hasta 8, preferiblemente 1,8 a 5, y más preferiblemente 2 a 4.

La cantidad de grupos isocianato, calculada como NCO = 42 g/mol, es generalmente del 5% al 25% en peso.

15 Los diisocianatos son preferiblemente isocianatos que tienen 4 a 20 átomos de carbono. Son ejemplos de diisocianatos los diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de tetrametileno, 1,5-diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno (1,6-diisocianatohexano), diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de tetradecametileno, derivados de diisocianato de lisina, diisocianato de trimetilhexano o diisocianato de tetrametilhexano, diisocianatos cicloalifáticos tales como 1,4-, 1,3- ó 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- ó 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (diisocianato de isoforona), 1,3- ó 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4- ó 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, e igualmente mezclas isómeras de 3(ó 4), 8(ó 9)-bis(isocianatometil)tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano.

20 Igualmente pueden estar presentes mezclas de dichos diisocianatos.

25 Se preferencia particular a disisocianato de hexametileno, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, disiocianato de isoforona y 4,4'- ó 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, y preferencia muy particular a diisocianato de isoforona y diisocianato de hexametileno.

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

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

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

35 Los isocianatos alifáticos son aquellos que comprenden exclusivamente cadenas lineales o ramificadas, en otras palabras, compuestos acíclicos.

Son igualmente adecuados los isocianatos superiores que tienen un promedio de más de 2 grupos isocianato. Los ejemplos adecuados de ellos incluyen triisocianatos tal como triisocianatononano.

40 Los poliisocianatos útiles incluyen poliisocianatos que tienen grupos isocianurato, diisocianatos uretidiona, poliisocianatos que tienen grupos biuret, poliisocianatos que tienen grupos uretano o grupos alofanato, poliisocianatos que comprenden grupos oxadiazinotriona, poliisocianatos modificados con uretonimina, carbodiimida, poliisocianatos hiperramificados, prepolímeros de poliuretano-poliisocianato o prepolímeros de poliurea-poliisocianato de diisocianatos de alquileo de C₄-C₂₀ lineales o ramificados y/o diisocianatos cicloalifáticos que tienen un total de 6 a 20 átomos de carbono.

45 Los di- y poliisocianatos que pueden usarse tiene preferiblemente un contenido en grupo isocianato (calculado como NCO, peso molecular = 42) de 10 a 60% en peso, en base al di- y poliisocianato (mezcla), preferiblemente 15 a 60% en peso y más preferiblemente 20 a 55% en peso.

Se da preferencia a di- y poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, denominados de manera colectiva como (ciclo)alifáticos dentro del contexto de esta memoria descriptiva, siendo ejemplos los diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos expuestos anteriormente, o mezclas de los mismos.

Para la presente invención, es posible usar no solamente los di- y poliisocianatos obtenidos mediante fosgenación de las aminas correspondientes, sino también los preparados sin el uso de fosgeno, es decir, mediante procedimientos libres de fosgeno. De acuerdo con los Documentos EP-A-0 126 299 (Patente de EE.UU. 4 596 678), EP-A-126 300 (Patente de EE.UU. 4 596 679), y EP-A-355 443 (Patente de EE.UU. 5 087 739), por ejemplo, diisocianatos (ciclo)alifáticos, tal como 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatos alifáticos isómeros con 6 átomos de carbono en el radical alquileo, 4,4'- o 2,4-di(isocianatociclohexil)metano, y 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI), por ejemplo, pueden prepararse mediante la reacción de las diaminas (ciclo)alifáticas con, por ejemplo, urea y alcoholes para dar ésteres biscarbámicos (ciclo)alifáticos y someter dichos ésteres a escisión térmica en los diisocianatos y alcoholes correspondientes. Usualmente, la síntesis se efectúa de manera continua en un procedimiento de circulación y, opcionalmente, en la presencia de ésteres carbámicos N-nosustituídos, carbonatos de dialquilo, y otros sub-productos reciclados a partir del procedimiento de reacción. Los di- o poliisocianatos obtenidos por este camino, generalmente contienen una fracción muy baja o incluso no medible de compuestos clorados, dando lugar a índices de color favorables en los productos.

En una realización posible de la presente invención, los di- y poliisocianatos (a) tienen un contenido en cloro hidrolizable total menor de 200 ppm, preferiblemente menos de 120 ppm, más preferiblemente menor de 80 ppm, incluso más preferiblemente menor de 50 ppm, en particular menor de 15 ppm, y especialmente menor de 10 ppm. Este puede medirse, por ejemplo, mediante el procedimiento ASTM D4663-98. Por supuesto, es posible también usar di- y poliisocianatos (a) con un contenido en cloro mayor.

Los di- y poliisocianatos (a) pueden estar también, al menos parcialmente, en forma de bloques.

La preferencia se extiende a

- 1) Poliisocianatos que tienen grupos isocianuratos y obtenidos de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. En la presente invención se da preferencia a los isocianato-isocianuratos alifáticos y/o cicloalifáticos correspondientes y en particular a los basados en diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona. Estos isocianuratos son, en particular, isocianuratos de tris-isocianatoalquilo y/o tris-isocianato-cicloalquilo, los cuales son trímeros cíclicos de los diisocianatos, o son mezclas con sus homólogos superiores que contienen más de un anillo isocianurato. Los isocianato-isocianuratos tienen generalmente un contenido NCO de 10 a 30% en peso, en particular 15 a 25% en peso, y una funcionalidad NCO promedio de 2,6 a 8.
- 2) Diisocianatos de uretdiona con grupos isocianato unidos aromáticamente, alifáticamente y/o cicloalifáticamente, preferiblemente unidos alifáticamente y/o cicloalifáticamente, y en particular los obtenidos de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona. Los diisocianatos de uretdiona son productos de dimerización cíclicos de diisocianatos. Los diisocianatos de uretdiona pueden usarse como un único componente o en una mezcla con otros poliisocianatos, particularmente los especificados bajo 1).
- 3) Poliisocianatos que tienen grupos biuret y que tienen grupos isocianatos unidos aromáticamente, cicloalifáticamente o alifáticamente, preferiblemente unidos cicloalifáticamente o alifáticamente, especialmente tris(6-isocianatohexil)biuret o mezclas de los mismos con homólogos superiores de los mismos. Estos poliisocianatos que tienen grupos biuret, generalmente tienen un contenido NCO de 18% a 22% en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,8 a 4,5.
- 4) Poliisocianatos que tienen grupos uretano y/o alofanato y que tienen grupos isocianato unidos aromáticamente, alifáticamente o cicloalifáticamente, preferiblemente unidos alifáticamente o cicloalifáticamente, pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de cantidades en exceso de diisocianato de hexametileno o de diisocianato de isoforona con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo metanol, etanol, *iso*-propanol, *n*-propanol, *n*-butanol, *iso*-butanol, *sec*-butanol, *terc*-butanol, *n*-hexanol, *n*-heptanol, *n*-octanol, *n*-decanol, *n*-dodecanol (alcohol laurílico), 2-etilhexanol, *n*-pentanol, alcohol estearílico, alcohol cetílico, alcohol laurílico, etileno glicol monometil éter, etileno glicol monoetil éter, propano-1,3-diol, monometil éter, ciclopentanol, ciclohexanol, ciclooctanol, ciclododecanol, trimetilpropano, neopentil glicol, pentaeritritol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, propano-1,3-diol, 2-etilpropano-1,3-diol, 2-metilpropano-1,3-diol, etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, pentaetileno glicol, glicerol, 1,2-dihidroxiopropano, 2,2-dimetiletano-1,2-diol, butano-1,2-diol, butano-1,4-diol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,4-dietiloctano-1,3-diol, éster neopentil glicol del ácido hidroxipiválico, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, ciclohexano-1,1-, -1,2-, -1,3- y -1,4-dimetanol, ciclohexano-1,2-, -1,3- o 1,4-diol, o mezclas de los mismos. Estos poliisocianatos que tienen grupos uretano o alofanato, generalmente tienen un contenido NCO de 12 a 20% en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,5 a 4,5.
- 5) Poliisocianatos que comprenden grupos oxadiazinotriona, obtenidos preferiblemente a partir de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona. Los poliisocianatos de este tipo que comprenden grupos oxadiazinotriona se pueden obtener a partir de diisocianato y dióxido de carbono.
- 6) Los poliisocianatos que comprenden grupos iminooxadiazinodiona, obtenidos preferiblemente a partir de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona. Los poliisocianatos de este tipo que comprenden

grupos iminoxadiazinodiona se pueden preparar a partir de diisocianatos mediante catalizadores específicos.

- 7) Poliisocianatos modificados con uretonimina.
- 8) Poliisocianatos modificados con carbodiimida.
- 5 9) Poliisocianatos hiperramificados, del tipo conocido por ejemplo, a partir de los Documentos DE-A1 10013186 o DE-A1 10013187.
- 10) Prepolímeros de poliuretano-polisocianato a partir de di- y/o poliisocianatos con alcoholes.
- 11) Prepolímeros de poliurea-polisocianato.

Los poliisocianatos 1) a 11) pueden usarse en una mezcla, opcionalmente también en una mezcla con diisocianatos.

- 10 En una realización de la presente invención, el componente (a) es una mezcla de un diisocianato monomérico cicloalifático o alifático, preferiblemente alifático (a1) y un poliisocianato (a2) basado en un diisocianato monomérico cicloalifático o alifático, preferiblemente en uno alifático.

- 15 En esta realización, el componente (a1) está preferiblemente seleccionado entre el grupo que consiste en diisocianato de hexametileno, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, diisocianato de isoforona y 4,4'- ó 2,4'-di(isocianato-ciclohexil)metano, y más preferiblemente seleccionado a partir del grupo que consiste en diisocianato de isoforona y diisocianato de hexametileno, y lo más preferiblemente es 1,6-diisocianato de hexametileno.

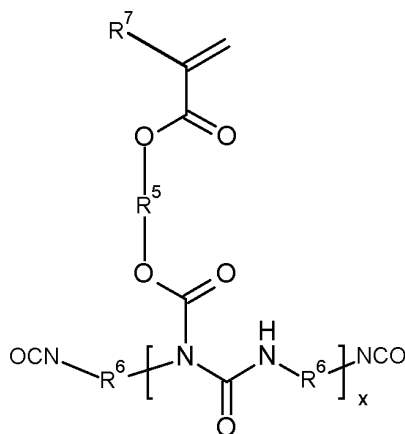
- 20 El poliisocianato (a2) es preferiblemente un poliisocianato que tiene grupos isocianurato, diisocianato de uretdiona, poliisocianato que tiene grupos biuret, poliisocianato que tiene grupos uretano o grupos alofanato, o mezclas de los mismos, más preferiblemente poliisocianato que tiene grupos isocianurato, diisocianato de uretdiona o poliisocianatos que tienen grupos alofanato, o mezclas de los mismos, incluso más preferiblemente poliisocianato que tiene grupos isocianurato o poliisocianatos que tienen grupos alofanato o mezclas de los mismos, y en particular poliisocianatos que tienen grupos alofanato.

- 25 En una posible realización, los (met)acrilatos de uretano de la invención comprenden grupos alofanato, de manera tal que el contenido en grupos alofanato en poliuretanos de este tipo (calculado como $C_2N_2HO_3 = 101 \text{ g/mol}$) es de 1 a 28% en peso, preferiblemente desde 3 hasta 25% en peso.

- 30 En una realización preferida de la presente invención, un componente (a1) es 1,6-diisocianato de hexametileno en forma diisocianato y/o un poliisocianato basado en el mismo, seleccionado entre el grupo que consiste en isocianuratos, biurets, uretanos y alofanatos, preferiblemente entre el grupo que consiste en isocianuratos, uretanos y alofanatos, más preferiblemente entre el grupo que consiste en isocianuratos y alofanatos, y el poliisocianato basado en 1,6-diisocianato de hexametileno es, lo más preferiblemente, un poliisocianato que comprende grupos alofanato.

- En una realización particularmente preferida, en el poliisocianato (a2) que comprende grupos alofanato y está basado en 1,6-diisocianato de hexametileno, los compuestos (c) que tienen exactamente un grupo reactivo isocianato y al menos un grupo insaturado polimerizable con radicales libres, están al menos parcialmente unidos mediante grupos alofanato.

- 35 Lo más preferiblemente, el poliisocianato (a2) es un poliisocianato que comprende al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo unido mediante un grupo alofanato y satisface la fórmula



en la cual

R⁵ es un radical alquileo divalente que tiene 2 a 12 átomos de carbono y puede opcionalmente estar sustituido por grupos alquilo de C₁ a C₄ y/o estar interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, preferiblemente que tiene 2 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente 2 a 8 y lo más preferiblemente que tiene 3 a 6 átomos de carbono,

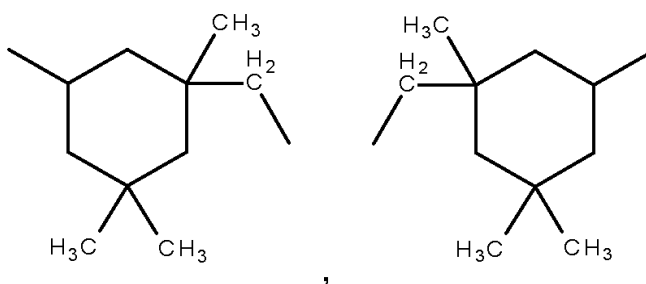
5 R⁶ es es un radical alquileo divalente o radical cicloalquileo que tiene 2 a 20 átomos de carbono y puede opcionalmente estar sustituido por grupos alquilo de C₁ a C₄ y/o estar interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, preferiblemente que tiene 4 a 15 átomos de carbono, más preferiblemente que tiene 6 a 13 átomos de carbono,

R⁷ es hidrógeno o metilo, preferiblemente hidrógeno, y

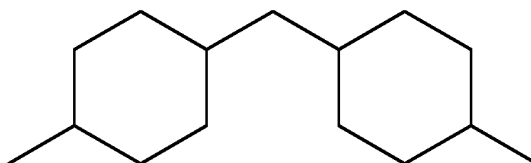
10 X es un número positivo que tiene un promedio estadístico de 2 hasta 6, preferiblemente de 2 a 4.

Los ejemplos del radical R⁵ son 1,2-etileno, 1,2- ó 1,3-propileno, 1,2-, 1,3- ó 1,4-butileno, 1,1-dimetil-1,2-etileno, 1,2-dimetil-1,2-etileno, 1-5-pentileno, 1,6-hexileno, 1,8-octileno, 1,10-decileno o 1,12-dodecileno. Se da preferencia a 1,2-etileno, 1,2- ó 1,3-propileno, 1,4-butileno y 1,6-hexileno, preferencia particular a 1,2-etileno, 1,2-propileno y 1,4-butileno, y preferencia muy particular a 1,2-etileno.

15 Preferiblemente, R⁶ está seleccionado entre el grupo que consiste en 1,6-hexileno,



y



y es más preferiblemente 1,6-hexileno.

20 En una realización particularmente preferida de la presente invención, R⁶ es 1,6-hexileno y R⁵ está seleccionado entre el grupo que consiste en 1,2-etileno, 1,2-propileno y 1,4-butileno, preferiblemente entre 1,2-etileno y 1,4-butileno, y es más preferiblemente 1,2-etileno.

25 Un poliisocianato comercialmente disponible en el que R⁵ = 1,2-etileno, R⁶ = 1,6-hexileno y R⁷ = hidrógeno se encuentra disponible bajo el nombre comercial Laromer® LR9000 de BASF SE, Ludwigshafen, con un contenido NCO de 14,5-15,5% en peso.

El componente (b1) es al menos uno, preferiblemente uno a tres, más preferiblemente uno a dos y lo más preferiblemente exactamente un diol(es) (ciclo)alifático, especialmente alifático, que tiene una masa molar menos de 700 g/mol, preferiblemente menor de 600, más preferiblemente menos de 500 y lo más preferiblemente menor de 400 g/mol.

30 Se sobreentiende que un diol cicloalifático significa aquellos dioles que comprenden al menos un sistema de anillo saturado.

Los dioles alifáticos son aquellos que comprenden exclusivamente cadenas lineales o ramificadas, en otras palabras, compuestos acíclicos.

35 Los ejemplos de dioles alifáticos son etileno glicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,2-diol, pentano-1,3-diol, pentano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, pentano-2,3-diol, pentano-2,4-diol, hexano-1,2-diol, hexano-1,3-diol, hexano-1,4-diol, hexano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,5-diol, heptano-1,2-diol, heptano-1,7-diol, octano-1,8-diol, octano-1,2-diol, nonano-1,9-diol, decano-1,2-diol, decano-1,10-diol, dodecano-1,2-diol, dodecano-1,12-diol, 1,5-hexadieno-3,4-diol, neopentil glicol, 2-butil-2-etil-

propano-1,3-diol, 2-metipentano-2,4-diol, 2,4-dimetilpentano-2,4-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,5-dimetilhexano-2,5-diol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, pinacol, dietileno glicol, trietileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol.

5 Los dioles usados con preferencia son etileno glicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, neopentil glicol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2-butyl-2-etilpropano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol y octano-1,8-diol. Se da particular preferencia a etileno glicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, neopentil glicol, 2-etilhexano-1,3-diol y 2-butyl-2-etilpropano-1,3-diol, muy particular preferencia a etileno glicol, propano-1,3-diol, neopentil glicol y 2-butyl-2-etilpropano-1,3-diol, y, en particular, neopentil glicol.

10 Los ejemplos de dioles cicloalifáticos son ciclopentano-1,2- y 1,3-dioles, ciclohexano-1,2-, -1,3- y -1,4-dioles, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexanos, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroxietil)ciclohexanos y bis(4-hidroxiciclohexano)isopropilideno.

Se da preferencia al ciclohexano-1,2-, -1,3- y -1,4-diol, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, y bis(4-hidroxiciclohexano)isopropilideno.

15 Los dioles preferidos (b1) son etileno glicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 2,2-dimetiletano-1,2-diol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol (neopentil glicol), butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol o dietileno glicol.

Los compuestos particularmente preferidos (b1) son etileno glicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, neopentil glicol, butano-1,4-diol y dietileno glicol.

Los compuestos muy particularmente preferidos (b1) son etileno glicol, neopentil glicol y butano-1,4-diol, especialmente neopentil glicol.

20 El componente (b2) es al menos uno, preferiblemente uno a tres, más preferiblemente uno a dos y lo más preferiblemente exactamente un poliéster diol(es), que tiene una masa molar promedio en peso M_w de 700 a 2000, preferiblemente 750 a 1500 g/mol (determinada, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación de gel (GPC)), preferiblemente con un índice de acidez según DIN 53240 no mayor de 20 mg de KOH/g.

25 Es preferible un poliéster diol formado al menos parcialmente a partir de unidades de diol cicloalifático y/o ácido dicarboxílico, más preferiblemente al menos parcialmente a partir de unidades de diol cicloalifático, y lo más preferiblemente comprende, así como cualquier tipo de unidad de ácido carboxílico deseado, exclusivamente dioles cicloalifáticos como unidades diol.

30 Los poliéster dioles de este tipo tienen rigidez elevada comparada con los formulados a partir de unidades puramente alifáticas. Además, las unidades alifáticas y cicloalifáticas tienen una menor tendencia al amarilleamiento comparadas con unidades puramente aromáticas.

Las unidades de ácidos dicarboxílicos pueden ser los ácidos libres o derivados de los mismos.

Los derivados son preferiblemente los que se sobrentiende por

- los anhídridos correspondientes en forma monómera o bien polímera,
- mono- o dialquil ésteres, preferiblemente mono- o di-alquilo de C_1 - C_4 ésteres, más preferiblemente mono- o dimetil ésteres o los mono- o dietil ésteres correspondientes,
- o bien mono- y divinil ésteres, y también
- ésteres mezclados, preferiblemente ésteres mezclados con diferentes componentes alquilo de C_1 - C_4 , más preferiblemente metil étil ésteres mezclados.

40 En el contexto del presente documento, por alquilo de C_1 - C_4 se entiende metilo, etilo, *iso*-propilo, *n*-propilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo, preferiblemente metilo, etilo y *n*-butilo, más preferiblemente metilo y etilo y lo más preferiblemente metilo.

Las unidades alifáticas tienen únicamente cadenas abiertas, preferiblemente cadenas alquileo, mientras que las unidades cicloalifáticas tienen al menos un sistema de anillo fuera de los grupos funcionales. Las unidades aromáticas tienen al menos un sistema de anillo aromático fuera de los grupos funcionales.

45 Los ejemplos de dioles alifáticos son etileno glicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,2-diol, pentano-1,3-diol, pentano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, pentano-2,3-diol, pentano-2,4-diol, hexano-1,2-diol, hexano-1,3-diol, hexano-1,4-diol, hexano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,5-diol, heptano-1,2-diol, heptano-1,7-diol, octano-1,8-diol, octano-1,2-diol, nonano-1,9-diol, decano-1,2-diol, decano-1,10-diol, dodecano-1,2-diol, dodecano-1,12-diol, 1,5-hexadieno-3,4-diol, neopentil glicol, 2-metipentano-2,4-diol, 2,4-dimetilpentano-2,4-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,5-dimetilhexano-2,5-diol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, pinacol, dietileno glicol, trietileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol, polietileno glicoles $HO(CH_2CH_2O)_n-H$ o poli-

propileno glicoles $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, en los que n es un número entero y $n \geq 4$, polietileno-polipropileno glicoles, en los que la secuencia de las unidades del óxido de etileno y del óxido de propileno pueden estar en forma de bloques o aleatoriamente, politetrametileno glicoles, polipropano-1,3-dioles.

5 Los dioles usados con preferencia son etileno glicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol y octano-1,8-diol.

Los ejemplos de dioles cicloalifáticos son ciclopentano-1,2 y 1,3-dioles, ciclohexano-1,2-, -1,3- y -1,4-dioles, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexanos, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroxi)etilciclohexanos y bis(4-hidroxiciclohexano)isopropilideno.

10 Se da preferencia al ciclohexano-1,2-, -1,3- y -1,4-diol, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, y bis(4-hidroxiciclohexano)isopropilideno.

Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticos son ácido oxálico, ácido malónico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebáico, ácido undecano- α,ω -dicarboxílico, ácido dodecano- α,ω -dicarboxílico y derivados de los mismos.

15 Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos son ácido *cis*- y *trans*-ciclohexano-1,2-dicarboxílico (ácidos hexahidroftálicos), ácido *cis*- y *trans*-ciclohexano-1,3-dicarboxílico, ácido *cis*- y *trans*-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido 1,2-, 1,3- ó 1,4-ciclohex-4-enocarboxílico (ácidos tetrahidroftálicos), ácido *cis*- y *trans*-ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido *cis*- y *trans*-ciclopentano-1,3-dicarboxílico y derivados de los mismos.

Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y anhídrido ftálico, dándose preferencia al ácido ftálico y ácido isoftálico, particular preferencia al ácido ftálico.

20 El componente (c) es al menos uno, preferiblemente 1 a 3, más preferiblemente exactamente uno a dos y lo más preferiblemente exactamente un compuesto(s) que tiene al menos uno, por ejemplo uno a tres, preferiblemente uno a dos y más preferiblemente exactamente un grupo(s) reactivo isocianato y al menos uno, por ejemplo uno a cinco, preferiblemente uno a tres, más preferiblemente uno a dos y lo más preferiblemente exactamente un grupo insaturado polimerizable con radicales libres,

25 Los grupos isocianatos reactivos pueden ser, por ejemplo, -OH, -SH, -NH₂ y -NHR⁸ en el que R⁸ es hidrógeno o un grupo alquilo que comprende 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo o *terc*-butilo.

Los grupos isocianatos reactivos pueden preferiblemente ser -OH, -NH₂ o -NHR⁸, más preferiblemente -OH o -NH₂ y lo más preferiblemente -OH.

30 Los ejemplos de componentes (c) posibles incluyen monoésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido acrilamidoglicólico, ácido metacrilamidoglicólico o vinil éteres con dioles o polioles, que tengan preferiblemente 2 a 20 átomos de carbono y al menos dos grupos hidroxilo, tal como etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, 1,2-propileno glicol, 1,3-propileno glicol, 1,1-dimetil-etano-1,2-diol, dipropileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, pentaetileno glicol, tripropileno glicol, butano-1,2-, -1,3- ó -1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentil glicol, hexano-1,6-diol, 2-metilpentano-1,5-diol, 2-etilbutano-1,4-diol, 1,4-dimetilciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, glicerol, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritrol, ditrimetilolpropano, eritritol, sorbitol, poliTHF con un peso molecular entre 162 y 2000, polipropano-1,3-diol, con un peso molecular entre 134 y 400 o polietileno glicol con un peso molecular entre 238 y 458. Además, es igualmente posible usar ésteres o amidas de ácido (met)acrílico con amino alcoholes, siendo ejemplo de ellos 2-aminoetanol, 2-(metilamino)etanol, 3-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol o 2-(2-aminoetoxi)etanol, 2-mercaptoetanol o poliaminoalcanos, tales como etilendiamina o dietilenotriamina, o ácido vinilacético.

Además, son igualmente adecuados polieteroles o poliesteroles insaturados o poliacrilato polioles con una funcionalidad OH promedio de 2 a 10, aunque son menos preferidos.

45 Los ejemplos de amidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con amino alcoholes son hidroxi-*alquil*(met)acrilamidas tales como N-hidroximetilacrilamida, N-hidroximetilmetacrilamida, N-hidroxietilacrilamida, N-hidroxietilmetacrilamida, 5-hidroxi-3-oxapentil(met)acrilamida, N-hidroxialquilcrotonamidas tal como N-hidroximetilcrotonamida, o N-hidroxialquilmaleimididas tal como N-hidroxietilmaleimida.

50 Se da preferencia al uso de (met)acrilato de 2-hidroxi)etilo, (met)acrilato de 2- ó 3-hidroxi)propilo, mono(met)acrilato de 1,4-butanodiol, mono(met)acrilato de neopentil glicol, mono(met)acrilato de 1,5-pentanodiol, mono(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, mono(met)acrilato y di(met)acrilato de glicerol, mono(met)acrilato y di(met)acrilato de trimetilolpropano, mono(met)acrilato, di(met)acrilato y tri(met)acrilato de pentaeritrol, e igualmente 4-hidroxibutil vinil éter, (met)acrilato de 2-amino)etilo, (met)acrilato de 2-aminopropilo, (met)acrilato de 3-aminopropilo, (met)acrilato de 4-aminobutilo, (met)acrilato de 6-aminohexilo, (met)acrilato de 2-tio)etilo, 2-amino)etil(met)acrilamida, 2-aminopropil(met)acrilamida, 3-aminopropil(met)acrilamida, 2-hidroxi)etil(met)acrilamida, 2-hidroxi)propil(met)acrilamida

o 3-hidroxiopropil(met)acrilamida. Se da particular preferencia a acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2- ó 3-hidroxiopropilo, monoacrilato de butano-1,4-diol, (met)acrilato de 3-(acriloiloxi)-2-hidroxiopropilo, y los monoacrilatos de polietileno glicol con una masa molar de 106 a 238.

5 En una realización preferida, el componente (c) está seleccionado entre el grupo que consiste en acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2- ó 3-hidroxiopropilo y monoacrilato de butano-1,4-diol, 1,2- ó 1,3-diacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritilo, triacrilato de ditrimetilolpropano y pentacrilato de dipentaeritritilo, preferiblemente a partir de acrilato de 2-hidroxietilo y metacrilato de 2-hidroxietilo, y es más preferiblemente acrilato de 2-hidroxietilo.

10 En una realización preferida, al menos una porción del compuesto (c) está unida al di- o poliisocianato (a), preferiblemente un poliisocianato (a2), más preferiblemente mediante grupos alofanato. En este caso, la relación molar del compuesto (c) unido a un poliisocianato (a2) al compuesto (c) que se usa en la forma libre en la preparación del (met)acrilato de uretano de la invención es, por ejemplo, de desde 90:10 a 10:90, preferiblemente de desde 20:80 a 80:20 y más preferiblemente de 30:70 a 70:30. Es preferible que el compuesto (c) unido a un poliisocianato (a2) y el compuesto (c) que se usa en la forma libre en la preparación del (met)acrilato de uretano de la invención sean el mismo compuesto (c), pero pueden ser igualmente compuestos (c) diferentes.

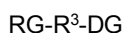
20 Si el componente (c) comprende mezclas técnicas procedentes de la acilación de trimetilolpropano, pentaeritritol, dimetilolpropano o dipentaeritritol, estas usualmente se usan en la forma de mezclas de polioles completamente o incompletamente acilados. En dicho caso, se da preferencia muy particular como compuestos (c) a mezclas técnicas procedentes de la acilación de pentaeritritol, el cual, usualmente tiene un índice de OH según DIN 53240 de 99 a 115 mg de KOH/g y están compuestas predominantemente de triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol, y pueden igualmente comprender cantidades menores de diacrilato de pentaeritritilo.

El componente (d) es al menos un, preferiblemente exactamente un, compuesto que tiene al menos uno, por ejemplo uno o dos, preferiblemente exactamente dos, grupo(s) reactivos isocianato y al menos un grupo ácido.

25 Por grupos ácido se sobreentiende grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico, preferiblemente grupos de ácido carboxílico o ácido sulfónico y más preferiblemente grupos de ácido carboxílico.

30 Posible, aunque menos preferido, los compuestos (d) comprenden exactamente un grupo reactivo isocianato, y al menos un grupo hidrofílico el cual es aniónico o puede convertirse en un grupo aniónico. Los ejemplos de los compuestos en cuestión son los descritos en el Documento EP-A1 703 255, particularmente desde la página 3 línea 54 hasta la página 4 línea 38 del mismo, en el Documento DE A1 197 24 199, particularmente desde la página 3 línea 4 hasta la línea 30 del mismo, en el Documento DE A1 40 10 783, particularmente desde la columna 3 línea 3 hasta la línea 40 del mismo, en el Documento DE A1 41 13 160, particularmente desde la columna 3 línea 63 hasta la columna 4 línea 4 del mismo, y en el Documento EP-A2 548 669, particularmente desde la página 4 línea 50 hasta la página 5 línea 6 del mismo. Estos documentos son por ello expresamente incorporados por referencia como parte del contenido de la presente divulgación.

35 Los posibles compuestos (d) son los que tienen la fórmula general



en la cual

RG es al menos un grupo reactivo isocianato,

DG es al menos un grupo dispersivo y

40 R^3 es un radical alifático, cicloalifático o aromático que comprende 1 a 20 átomos de carbono.

Ejemplos de grupos reactivos isocianato RG son -OH, -SH, -NH₂ o -NHR⁸, en los cuales R⁸ es tal como se ha definido anteriormente pero puede ser diferente del radical usado allí, preferiblemente -OH, -NH₂ o -NHR⁸, más preferiblemente -OH o -NH₂, y lo más preferiblemente -OH.

45 Los ejemplos de DG son -COOH, -SO₃H o -PO₃H y las formas aniónicas de los mismos, las cuales pueden estar asociadas de acuerdo con la invención con cualquier ión de metal alcalino tal como un contraión, por ejemplo Li⁺, Na⁺, K⁺ ó Cs⁺.

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

50 Los componentes (d) de este tipo son preferiblemente, por ejemplo, ácido hidroxiacético, ácido tartárico, ácido láctico, ácido 3-hidroxiopropiónico, ácido hidroxipivalico, ácido mercaptoacético, ácido mercaptopropiónico, ácido tioláctico, ácido mercaptosuccínico, glicina, ácido iminodiacético, sarcosina, alanina, β-alanina, leucina, isoleucina, ácido aminobutírico, ácido hidroxisuccínico, ácido hidroxidecanóico, ácido etilendiaminotriacético, ácido hidroxidodeca-

- nóico, ácido hidroxihexadecanoico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido aminoftalenocarboxílico, ácido hidroxietanosulfónico, ácido hidroxipropanosulfónico, ácido mercaptoetanosulfónico, ácido mercaptopropanosulfónico, ácido aminometanosulfónico, taurina, ácido aminopropanosulfónico, ácidos aminopropanosulfónicos o aminoetanosulfónicos N-alquilados o N-octilalquilados, siendo ejemplos de los mismos el ácido N-ciclohexilaminoetanosulfónico o el ácido N-ciclohexilaminopropanosulfónico, e igualmente sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o de amonio, y con particular preferencia los ácidos monohidroxicarboxílicos y monohidroxisulfónicos expuestos, e igualmente los ácidos monoaminocarboxílicos y monoaminosulfónicos.
- 5 Para la producción de la dispersión, los ácidos anteriormente mencionados, si no son ya sales, están parcial o completamente neutralizados con una base de un metal alcalino.
- 10 El compuesto (d) es preferiblemente un compuesto que tiene exactamente dos grupos hidroxilo y exactamente un grupo ácido, preferiblemente exactamente un grupo ácido carboxílico.
- Ejemplos de los mismos son el ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico y ácido dimetilolpentanoico, preferiblemente ácido dimetilolpropiónico y ácido dimetilolbutírico, siendo un compuesto (d) particularmente preferido el ácido dimetilolpropiónico.
- 15 El componente (e) es al menos una base de un metal alcalino para al menos la neutralización parcial de los grupos ácido del componente (d).
- Los compuestos (e) básicos útiles incluyen hidróxidos, óxidos, carbonatos y bicarbonatos de metal alcalino. Se da preferencia particular a la al menos parcial, preferiblemente completa, neutralización con hidróxido sódico o hidróxido potásico. Las cantidades de grupos ácido químicamente unidos introducidos y la extensión de la neutralización de los grupos ácido (el cual usualmente es de 40 a 100% en moles, preferiblemente 50 a 100% en moles, más preferiblemente 60 a 100, incluso más preferiblemente 75 a 100 y especialmente 90 a 100% en moles, en base a los equivalentes) sería preferiblemente suficiente para asegurar la dispersión de los poliuretanos en un medio acuoso, lo cual es familiar para la persona experta en la técnica.
- 20 Preferiblemente, el 50 a 100% en moles de los grupos ácido procedentes de (d) están neutralizados. Esto da lugar a una distribución de tamaño de partícula monomodal de las partículas dispersas e incrementa la estabilidad de la dispersión.
- 25 El componente (f) opcional es al menos un alcohol o amina nucleofílica, preferiblemente monoalcohol o monoamina, que sirve como un protector para cualquier grupos isocianato aún presente en el (met)acrilato de uretano.
- Los monoalcoholes preferidos son alcanoles que tienen 1 a 20, preferiblemente 1 a 12, más preferiblemente 1 a 6, incluso más preferiblemente 1 a 4 y especialmente 1 a 2 átomos de carbono.
- 30 Ejemplos de los mismos son metanol, etanol, *iso*-propanol, *n*-propanol, *n*-butanol, *iso*-butanol, *sec*-butanol, *terc*-butanol, *n*-hexanol, *n*-heptanol, *n*-octanol, *n*-decanol, *n*-dodecanol (alcohol laurílico), 2-etilhexanol, ciclopentanol, ciclohexanol, ciclooctanol, ciclododecanol, etileno glicol monometil éter, etileno glicol monoetil éter, dietileno glicol, 1,3-propanodiol monometil éter, preferiblemente metanol, etanol, *iso*-propanol, *n*-propanol, *n*-butanol, *terc*-butanol, *n*-hexanol, 2-etilhexanol, ciclopentanol, ciclohexanol y ciclododecanol, más preferiblemente metanol, etanol, *iso*-propanol, *n*-propanol, *n*-butanol y *terc*-butanol, incluso más preferiblemente metanol y etanol, y especialmente metanol.
- 35 En una realización preferida, los monooles pueden ser los alcoholes cicloalifáticos expuestos, preferiblemente ciclopentanol o ciclohexanol, más preferiblemente ciclohexanol.
- 40 En una realización preferida adicional, los monooles pueden ser los alcoholes alifáticos expuestos que tienen 6 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente los que tienen 8 a 20 átomos de carbono, lo más preferiblemente los que tienen 10 a 20 átomos de carbono.
- En una realización particularmente preferida, los monooles son los alcoholes alifáticos expuestos, más preferiblemente los que tienen 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metanol.
- 45 Los protectores (f) preferidos son, por el contrario, mono- y di-alquilaminas de C₁-C₄ y más preferiblemente mono- o dialcanilaminas. Ejemplos de las mismas son especialmente dietilamina, di-*n*-butilamina, etanolamina, propanolamina, N,N-dipropanolamina y N,N-dietanolamina.
- Las mono- y dialquilaminas que tienen grupos alquilo más largos que los grupos alquilo de C₁-C₄ quedan excluidos de la invención, ya que estos reducen la hidrofiliidad de los (met)acrilatos de uretano.
- 50 Igualmente excluidas están las diaminas y aminas polifuncionales, ya que estas actúan como extendedores de las cadenas e incrementan el peso molecular de los (met)acrilato de uretano, lo cual hace más difícil la dispersabilidad o solubilidad.
- Es posible usar hasta 10% en peso de protectores (f), en base al poliuretano (A) a sintetizar.

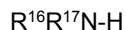
La función de los compuestos (f) es satisfacer cualquier grupo isocianato no convertido remanente en el transcurso de la preparación de los (met)acrilatos de uretano (A).

El compuesto (g) obligatorio es al menos un poliéter alcohol de polióxido de alquileo monofuncional, tal como se obtiene mediante la alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas.

- 5 Las moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación de dichos poliéter alcoholes de polióxido de alquileo son compuestos tiol, compuestos monohidroxilo de fórmula general



o aminas secundarias de fórmula general



- 10 en las cuales

R^{16} , R^{17} y R^{18} son cada una independientemente alquilo de C_1 - C_{18} , alquilo de C_2 - C_{18} opcionalmente interrumpido por uno o más átomos de oxígeno y/o de azufre y/o uno más grupos imino substituidos o no substituidos, arilo de C_6 - C_{12} , cicloalquilo de C_5 - C_{12} o un heterociclo de cinco o seis átomos que tiene átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, o R^{16} y R^{17} conjuntamente forman un anillo insaturado, saturado o aromático opcionalmente interrumpido por uno o más átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o más grupos imino substituidos o no substituidos, en los que los radicales mencionados pueden cada uno de ellos estar substituidos por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos.

- 15

Preferiblemente, R^{16} , R^{17} y R^{18} son cada una de ellas independientemente alquilo de C_1 a C_4 ; más preferiblemente R^{16} , R^{17} y R^{18} son cada una de ellas metilo.

- 20 Por ejemplo, las moléculas iniciadoras monofuncionales pueden ser monoalcoholes saturados, es decir, los que no tienen dobles o triples enlaces C-C o C-heteroátomo, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanol isómeros, hexanoles, octanoles y nonanoles, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, ciclohexanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isómeros o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano, o alcohol tetrahidrofurfurílico; alcoholes aromáticos tal como fenol, los cresoles isómeros o metoxifenoles, alcoholes alifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinamílico; monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, diisobutilamina, bis(2-etilhexil)amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitlohexilamina, aminas secundarias heterocíclicas tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol, y amino alcoholes tal como 2-dimetilaminoetanol, 2-dietilaminoetanol, 2-diisopropilaminoetanol, 2-dibutilaminoetanol, 3-(dimetilamino)-1-propanol o 1-(dimetilamino)-2-propanol.

- 30

Las moléculas iniciadoras preferidas son alcoholes que tienen no más de 6 átomos de carbono, más preferiblemente no más de 4 átomos de carbono, lo más preferiblemente no más de 2 átomos de carbono, y especialmente metanol.

Los óxidos de alcano adecuados para la reacción de alcoxilación son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de *iso*-butileno, viniloxorina y/o óxido de estireno, los cuales pueden usarse en cualquier orden (para la preparación de copolímeros de bloque) o bien en una mezcla (para la preparación de copolímeros al azar) en la reacción de alcoxilación.

- 35

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

Los poliéter alcoholes preferidos son los basados en poliéter alcoholes de polióxido de alquileo preparados usando alcoholes alifáticos o cicloalifáticos saturados del tipo anteriormente especificado como moléculas iniciadoras. Se da preferencia muy particular a los basados en poliéter alcoholes de polióxido de alquileo preparados usando alcoholes alifáticos saturados que tienen 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo. Los poliéter alcoholes de polióxido de alquileo especialmente preferidos son los preparados a partir de metanol.

- 40

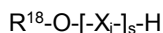
Los poliéter alcoholes de polióxido de alquileo monohídricos contienen un promedio de generalmente al menos 2 unidades de óxido de alquileo, preferiblemente 5 unidades de óxido de alquileo, por molécula, en forma copolimerizada, más preferiblemente al menos 7 y lo más preferiblemente al menos 10.

- 45

Los poliéter alcoholes de polióxido de alquileo monohídricos contienen un promedio de generalmente hasta 90 unidades de óxido de alquileo, preferiblemente unidades de óxido de alquileo, por molécula, en forma copolimerizada, preferiblemente hasta 45, más preferiblemente hasta 40 y lo más preferiblemente hasta 30.

- 50 La masa molar de los poliéter alcoholes de polióxido de alquileo monohídricos es preferiblemente de hasta 4000, más preferiblemente no más de 2000 g/mol, lo más preferiblemente no menos de 500, en particular 1000 ± 500 g/mol y especialmente 500 a 1000 g/mol.

Los poliéter alcoholes preferidos son, de este modo, compuestos de fórmula



en la que

R^{18} es tal como se ha definido anteriormente,

5 s es un número entero de 2 hasta 90, preferiblemente 5 a 45, más preferiblemente 7 a 40 y lo más preferiblemente 10 a 30, y

10 cada X_i para $i = 1$ a s puede seleccionarse independientemente entre el grupo que consiste en $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2Vin-CH_2-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ y $-CHPh-CH_2-O-$, preferiblemente entre el grupo de $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, y más preferiblemente $-CH_2-CH_2-O-$,

en las que Ph es fenilo y Vin es vinilo.

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

- (a) 100% en moles de funciones de isocianato en la suma total de (a1) y (a2),
- 15 (b) 5 a 35% en moles de funciones hidroxilo en la suma total de (b1) y (b2) (en base a las funciones isocianato en (a)), preferiblemente 15 a 35% en moles,
- (c) 20 a 80% en moles de funciones hidroxilo (en base a las funciones isocianato en (a)), preferiblemente 30 a 70% en moles,
- (d) 20 a 60% en moles de funciones hidroxilo (en base a las funciones isocianato en (a)), preferiblemente 25 a 50% en moles,
- 20 (e) 60 a 100% en moles de funciones hidroxilo (en base a las funciones isocianato en (d)), preferiblemente 80 a 100% en moles,
- (f) 0 a 30% en moles, preferiblemente 5 a 30% en moles, más preferiblemente 10 a 25% en moles, de funciones hidroxilo o amino que reaccionan con isocianato (en base a las funciones isocianato en (a)),
- 25 (g) 0,5 a 10% en moles, preferiblemente 1 a 5% en moles, de funciones hidroxilo (en base a las funciones isocianato en (a)),

30 con la condición de que la suma total de grupos reactivos isocianato en los componentes (b), (c), (d) y (g) sea de 70 a 100% en moles de grupos reactivos isocianato, preferiblemente 75 a 100% en moles y más preferiblemente 80 a 100% en moles (en base a las funciones isocianato en (a)). La reacción de los componentes (b), (c), (d) y (g) puede preferiblemente protegerse mediante la adición del componente (f) a una conversión de grupos isocianato del 60 al 100%, más preferiblemente del 70 al 100% y lo más preferiblemente del 75 al 100%.

35 Cuando los grupos isocianato del componente (a) están en la forma de dos componentes diferentes (a1) y (a2), la relación de (a1) a (a2) (en base a la cantidad de los grupos isocianato presentes en ella) es desde 4:1 hasta 1:4, preferiblemente desde 2:1 hasta 1:4, más preferiblemente desde 1:1 hasta 1:4 y lo más preferiblemente desde 1:3 hasta 1:4. Dicho de otro modo, las cifras para la suma total de los componentes (a1) y (a2) se basan por supuesto, únicamente, en el componente (a).

40 Puede ser aconsejable usar el componente (a) que comprende grupos isocianato, es decir, la suma total de componentes (a1) y (a2), en exceso, por ejemplo hasta 140% en moles, con respecto a los grupos funcionales OH, preferiblemente hasta 130% en moles y más preferiblemente hasta 125% en moles. Esto es especialmente preferido cuando al menos uno de los componentes usados, especialmente el compuesto higroscópico (b), comprende agua, la cual reacciona con las funciones isocianato en competencia con las funciones hidroxilo.

El peso molecular M_w de los poliuretanos (A) puede ser, por ejemplo, de 1000 hasta un máximo de 50.000 g/mol, preferiblemente 3000 hasta 30.000 g/mol, más preferiblemente 5000 hasta 25.000 g/mol y lo más preferiblemente al menos 5000 g/mol, determinado, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación de gel (GPC).

45 En una realización de la presente invención, el poliuretano (A) tiene una temperatura de transición vítrea, determinable, por ejemplo, mediante análisis térmico diferencial (DSC), de no más de 50°C preferiblemente no más de 40°C, determinada según ASTM 3418/82 a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

50 En una realización preferida de la presente invención, el poliuretano (A) no comprende ningún grupo NCO libre. De acuerdo con la invención, el (met)acrilato de uretano (A) se prepara a partir de los componentes (a) a (g) cargando inicialmente al menos los componentes (b) y (c) y opcionalmente (d) al menos en parte, preferiblemente completamente, y agregando el isocianato (a) a esta mezcla de los componentes cargados inicialmente.

Para este fin, se carga inicialmente preferiblemente al menos la mitad de la cantidad planeada a usar del componente (b), preferiblemente al menos 65%, más preferiblemente al menos 75% y especialmente la cantidad total.

Además, se carga inicialmente preferiblemente al menos la mitad de la cantidad planeada a usar del componente (c), preferiblemente al menos 65%, más preferiblemente al menos 75% y especialmente la cantidad total.

- 5 Preferiblemente se carga inicialmente al menos la mitad de la cantidad planeada a usar del componente (d), preferiblemente al menos 65%, más preferiblemente al menos 75% y especialmente la cantidad total.

A continuación, se agrega el isocianato (a) a esta mezcla de componentes (b) y (c) y opcionalmente (d). Esto puede llevarse a cabo de manera continua, en dos o más partes, o en una sola adición.

- 10 Los componentes (a1) y (a2) se agregan preferiblemente de manera simultánea al menos en parte, preferiblemente completamente, con el fin de evitar zonas que tengan una proporción elevada de (a1) o (a2) en el poliuretano (A) que forman.

A continuación, la mezcla de reacción se hace reaccionar a temperaturas de 25 a 100°C, preferiblemente 40 a 90°C, durante un período de 3 a 20 horas, preferiblemente de 4 a 12 horas, con agitación o circulación bombeada.

Durante la reacción, la temperatura puede mantenerse la misma o incrementarse de manera continua o por etapas.

- 15 En general, el componente (f) se agrega cuando los componentes presentes en la mezcla de reacción han reaccionado esencialmente, por ejemplo han reaccionado hasta un punto de al menos el 50%, preferiblemente hasta un punto de al menos el 75%.

- 20 La reacción se acelera mediante la adición de un catalizador adecuado. Dichos catalizadores son conocidos a partir de la literatura, por ejemplo a partir de G. Oertel (ed.), Polyurthane [Polyurethanes], 3rd edition 1993, Carl Hanser Verlag, Munich - Vienna, páginas 104 a 110, capítulo 3.4.1 "Katalysatoren" [Catalysts], preferiblemente aminas orgánicas, especialmente aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas terciarias. Los ácidos de Brønsted y/o compuestos orgánicos de ácidos de Lewis, más preferiblemente compuestos organometálicos de ácidos de Lewis. Estos son preferiblemente compuestos de metales orgánicos de ácidos de Lewis para los cuales los compuestos de estaño, por ejemplo, son una opción, por ejemplo sales de estaño(II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de estaño(II), dioctato de estaño(II), bis(etilhexanoato) de estaño(II) y dilaurato de estaño(II), y las sales dialquilestaño(IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de dimetilestaño, diacetato de dibutilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y diacetato de dibutilestaño. Además, es posible usar sales de cinc(II), por ejemplo dioctoato de cinc(II).

- 30 Los complejos de metales, tales como acetilacetatos de hierro, titanio, aluminio, zirconio, manganeso, níquel, cinc y cobalto, son igualmente posibles.

Blank y otros, en Progress in Organic Coatings, vol. 35, págs. 19-29, (1999), describe catalizadores de metal adicionales.

- 35 Las alternativas sin estaño y cinc usadas incluyen compuestos de zirconio, de bismuto, de titanio y de aluminio. Estos son por ejemplo, tetraacetilacetato de zirconio (por ejemplo, K-KAT® 4205 de King Industries); dionatos de zirconio (por ejemplo K-KAT® XC-9213; XC-A 209 y XC-6212 de King Industries); dionato de aluminio (por ejemplo K-KAT® 5218 de King Industries).

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

- 45 Entre los catalizadores de cinc, se da preferencia a los carboxilatos de cinc, particular preferencia a los carboxilatos que tienen al menos seis átomos de carbono, lo más preferiblemente al menos ocho átomos de carbono, especialmente diacetato de cinc(II) o dioctoato de cinc(II) o neodecanoato de cinc(II). Catalizadores comercialmente disponibles son, por ejemplo, Borchí® Kat 22 de OMG Borches GmbH, Langenfeld, Alemania.

- 50 Entre los catalizadores de bismuto, se da preferencia a los carboxilatos de bismuto, particular preferencia a los carboxilatos que tienen al menos seis átomos de carbono, especialmente octoatos, etilhexanoatos, neodecanoatos o pivalatos de bismuto; por ejemplo K-KAT 348, XC-B221, XC-C227, XC 8203 y XK-601 de King Industries, TIB KAT 716, 716LA, 716XLA, 718, 720, 789 de TIB Chemicals y los de Shepherd Lausanne, e igualmente, por ejemplo, Borchí® Kat 24; 315; 320 de OMG Borches GmbH, Langenfeld, Alemania.

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

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

Estos catalizadores son adecuados sistemas basado en disolvente, basado en agua y/o de bloques.

En las Patentes WO 2004/076519 y WO 2004/076520 se describen catalizadores de molibdeno, catalizadores de tungsteno y catalizadores de vanadio, especialmente para la conversión de poliisocianatos de bloques.

10 Los compuestos órgano metálicos de ácidos de Lewis preferidos son diacetato de dimetilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dioctoato de cinc(II), acetilacetato de zirconio, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de zirconio y 2-etilhexanoato de bismuto.

No obstante, se da preferencia particular al dilaurato de dibutilestaño, neodecanoato de bismuto y 2-etilhexanoato de bismuto, muy particular preferencia al neodecanoato de bismuto y 2-etilhexanoato de bismuto.

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

20 Es preferible, de acuerdo con la invención, llevar a cabo la reacción sin catalizador, pero la mezcla de reacción, en este caso, ha de someterse a temperaturas más elevadas y/o tiempos de reacción más largos.

Con el fin de evitar la polimerización indeseada de los grupos (met)acrilato durante la reacción de polimerización, pueden agregarse inhibidores. Los inhibidores de este tipo se encuentran descritos, por ejemplo, en la Patente WO 03/035596, página 5 línea 35 a la página 10 línea 4, la cual se incorpora a modo de referencia dentro del contenido de la presente divulgación.

25 Una realización preferida de la presente invención puede implicar el uso de inhibidores de polimerización incorporables, es decir, los que tienen un grupo -OH o -NH₂, es decir, un grupo reactivo isocianato. Un ejemplo preferido de estos es N-oxil 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

30 La reacción puede considerarse como terminada cuando el valor de NCO ha alcanzado el valor de conversión teórico hasta una magnitud de al menos 95%, preferiblemente hasta una magnitud de al menos 97% y más preferiblemente hasta una magnitud de al menos 98%.

Si existieran aún presentes grupos isocianato sin convertir, la reacción puede completarse bajo las condiciones de reacción anteriores, mediante reacción con el protector (f).

Después de la preparación, la mezcla de reacción se dispersa o diluye en agua.

35 Una vez completada la reacción de di- o poliisocianato (a) con los componentes que tienen grupos reactivos isocianato, es posible separar todo el disolvente orgánico usado, por ejemplo mediante destilación.

Esto usualmente establece un contenido en sólidos de 35 a 45%, pero este último puede ser también de hasta el 60%.

El tamaño de partícula media en la dispersión es generalmente de 10 a 150 nm, preferiblemente 15 a 120 nm, más preferiblemente 20 a 100 nm, lo más preferiblemente 20 a 90 nm.

40 En el caso de una dispersión del pigmento, la preparación del poliuretano (A) es seguida de la adición de uno o más pigmentos y opcionalmente agua. Se da preferencia al establecimiento de un contenido en sólidos dentro del intervalo de 10 a 80%, preferiblemente a 65%, más preferiblemente 40 a 60%.

45 La relación en peso de poliuretano (A) a pigmento puede variar dentro de amplio límites. En una realización de la presente invención, la relación en peso de poliuretano (A) a pigmento está dentro del intervalo de 5:1 a 1:10, preferiblemente 3:1 a 1:8, más preferiblemente 1:1 a 1:6.

50 Posteriormente, se dispersan el poliuretano (A) y el pigmento. La dispersión puede llevarse a cabo en cualquier aparato adecuado para dispersión. Los ejemplos incluyen aparatos agitadores, por ejemplo Skandex. Preferiblemente, el poliuretano (A) y el pigmento se dispersan, por ejemplo, en aparatos ultrasónicos, homogeneizadores de alta presión, molinos de 2, 3 4 o 5 rodillos, minimolinos, mezcladores Henschel, molinos agitadores, molinos Ang, molinos de engranajes, molinos de esferas, molinos en húmedo, molinos de arena, molinos por rozamiento en seco, molinos coloidales, homogeneizadores ultrasónicos, agitadores con Ultra-Turrax, y en particular mediante molienda,

por ejemplo, molinos de 2, 3 4 o 5 rodillos, minimolinos, molinos agitadores, molinos Ang, molinos de engranajes, molinos de esferas, molinos en húmedo, molinos de arena, molinos coloidales, molinos de bolas, molinos de bolas agitados específicamente.

5 Se ha encontrado que una duración adecuada para la dispersión es, por ejemplo, de 10 minutos a 48 horas, aunque es también concebible un periodo más largo. Una duración preferida para la dispersión es desde 15 minutos hasta 24 horas.

Las condiciones de presión y temperatura en la operación de dispersión no son generalmente críticas, por ejemplo se ha encontrado que la presión normal es adecuada. Se ha encontrado que son temperaturas adecuadas, por ejemplo, temperaturas dentro del intervalo de 10°C a 100°C, preferiblemente a 80°C.

10 La dispersión del pigmento proporciona dispersiones acuosas pigmentadas. En una realización de la presente invención, las dispersiones acuosas de la invención tienen un contenido en sólidos dentro del intervalo de desde 10 hasta 80%, preferiblemente hasta 65%, más preferiblemente 40 a 60%.

Durante la realización de la operación de dispersión, es posible agregar adyuvantes de molienda convencionales.

15 Para la formulación de composiciones de recubrimiento endurecibles mediante radiación o de tintas de impresión, es concebible y preferible mezclar el (met)acrilato de uretano (A) con al menos otro, preferiblemente un (met)acrilato de bajo peso molecular (B) que sea diferente de (A). Este (met)acrilato (B) preferiblemente comprende los (met)acrilatos que son solubles o dispersables en una dispersión acuosa del (met)acrilato de uretano (A).

20 Los (met)acrilatos de bajo peso molecular (B) preferiblemente tienen al menos dos, preferiblemente al menos tres, más preferiblemente al menos tres a cuatro, funciones (met)acrilato, y un peso molecular medio de hasta 1000 g/mol, preferiblemente hasta 750 g/mol.

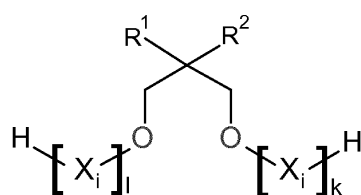
En una realización preferida, los (met)acrilatos de bajo peso molecular (B) pueden ser productos de reacción de glicidil éteres (ciclo)alifáticos, más preferiblemente alifáticos, con ácido (met)acrílico.

25 Los ejemplos útiles son glicidil éteres de polioles alifáticos. Un gran número de productos de este tipo son comercialmente suministrados. Se da preferencia particular a los compuestos poliglicidílicos del tipo bisfenol A, F o B completamente hidrogenados, y lo más preferiblemente glicidil éteres de alcoholes polihídricos, por ejemplo butano-1,4-diol, ciclohexano-1,4-dimetanol, neopentil glicol, hexano-1,6-diol, glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol.

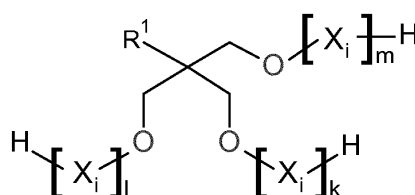
Especialmente preferido es el producto de reacción de ácido acrílico con butano-1,4-diol diglicidil éter.

30 En una realización preferida adicional, los compuestos (B) son (met)arilatos multifuncionales, preferiblemente acrilatos de alcoholes multifuncionales alcoxilados, preferiblemente propoxilados y/o etoxilados, más preferiblemente etoxilados.

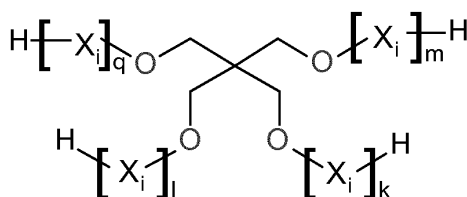
Ejemplos de estos son (met)acrilatos, preferiblemente acrilatos de compuestos de las fórmulas (VIIIa) a (VIIId)



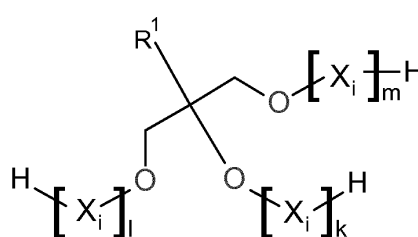
(VIIIa)



(VIIIb)



(VIIIc)



(VIIId)

en las que

R¹ y R² son cada una independientemente hidrógeno o alquilo de C₁-C₁₈, preferiblemente alquilo de C₁-C₄, opcionalmente substituido por arilo, alquilo ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos,

k, l, m, q son cada una independientemente un número entero de desde 1 hasta 10, preferiblemente 1 a 5 y más preferiblemente 1 a 3, y

- 5 cada X_i para i = 1 a k, 1 a l, 1 a m y 1 a q pueden estar seleccionadas independientemente entre el grupo de -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CHVin-O-, -CHVin-CH₂-O-, -CH₂-CHPh-O- y -CHPh-CH₂-O-, preferiblemente entre el grupo de -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- y -CH(CH₃)-CH₂-O-, y más preferiblemente -CH₂-CH₂-O-,

en las que Ph es fenilo y Vin es vinilo.

- 10 En ellas alquilo de C₁-C₁₈, substituido o no substituido por arilo, alquilo, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos, es, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etil-hexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, preferiblemente metilo, etilo o n-propilo, lo más preferiblemente metilo o etilo.

- 15 Se da preferencia a (met)acrilatos de neopentil glicol, glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano o pentaeritritol uno a veinte veces y más preferiblemente tres a diez veces etoxilados, propoxilados o mezclado etoxilados y propoxilados, y en particular exclusivamente etoxilado.

El (met)acrilato de bajo peso molecular (B) está presente en hasta 3 veces la cantidad (en peso) del (met)acrilato de uretano (A), preferiblemente en 0,1 a 2 veces la cantidad, más preferiblemente en 0,1 a 0,5 veces la cantidad.

- 20 Preferiblemente, dicha formulación de (A) y (B) tiene al menos 1,0 moles, preferiblemente al menos 1,5 moles y más preferiblemente al menos 2,0 moles de funciones (met)acrilato por kg de sólidos (suma total de (A) y (B)).

Estas composiciones de recubrimiento pueden comprender constituyentes adicionales.

Si el endurecimiento de las composiciones de recubrimiento no se efectúa con chorro de electrones sino mediante radicación UV, al menos está preferiblemente presente un fotoiniciador, el cual puede iniciar la polimerización de los dobles enlaces etilénicamente insaturados.

- 25 Los fotoiniciadores pueden ser, por ejemplo, fotoiniciadores conocidos para los trabajadores expertos, siendo ejemplos de los mismos los especificados en "Advances in Polymer Science", Vol. 4, Springer Berlin (1974) o en K.K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 3: Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P.K.T. Oldring (Eds.) SITA Technology Ltd., London.

- 30 Las opciones posibles incluyen, por ejemplo, óxidos de mono- o bisacilfosfina, tal como los descritos, por ejemplo, en los Documentos EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196 18 720, EP-A 495 751 o EP-A 615 980, siendo ejemplos el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Lucirin® TPO de BASF SE), 2,4,6-trimetilbenzoilfosfinato de etilo (Lucirin® TPO L de BASF SE), óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina (Irgacure® 819 de BASF SE), benzofenonas, hidroxiacetofenonas, ácido fenilgloxílico y sus derivados, o mezclas de estos fotoiniciadores. Los ejemplos incluyen benzofenona, acetofenona, acetonaftoquinona, metil etil cetona, valerofenona, hexanofenona, α-fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, 4-morfolinodeoxibenzoína, p-diacetilbenceno, 4-aminobenzofenona, 4'-metoxiacetofenona, β-metilantraquinona, *terc*-butilantraquinona, ésteres antraquinonacarboxílicos, benzaldehído, α-tetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 10-tioxantenona, 3-acetilfenantreno, 3-acetilindol, 9-fluorenona, 1-indanona, 1,3,4-triacetilbenceno, tioxanten-9-ona, xanten-9-ona, 2,4-dimetiltioxantenona, 2,4-dietiltioxantenona, 2,4-di-*iso*-propiltioxantona, 2,4-diclorotioxantona, benzoina, benzoin *iso*-butil éter, cloroxantenona, benzoin tetrahidropiranyl éter, benzoin metil éter, benzoin etil éter, benzoin butil éter, benzoin *iso*-propil éter, 7H-benzoin metil éter, benz[de]antracén-7-ona, 1-naftaldehído, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-clorobenzofenona, cetona de Michler, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloroacetofenona, 1-hidroxiacetofenona, acetofenona dimetil cetal, o-metoxibenzofenona, trifenilfosfina, tri-*o*-tolilfosfina, benz[a]-antraceno-7,12-diona, 2,2-dietoxiacetofenona, bencil cetales, tal como bencil dimetil cetal 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, antraquinonas tales como 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-*terc*-butilantraquinona, 1-cloroantraquinona, 2-amilantraquinona y butano-2,3-diona.

Igualmente adecuados son los fotoiniciadores no amarilleantes o de bajo amarilleamiento del tipo de éster fenilgloxílico, tal como se describe en los Documentos DE-A 198 712, DE-A 199 353 o WO 98/33761.

- 50 Igualmente concebibles como fotoiniciadores son los fotoiniciadores polímeros, por ejemplo el diéster de carboximetoxibenzofenona con politetrametileno glicoles de masa molecular variable, preferiblemente 200 a 250 g/mol (CAS 515136-48-8), y también CAS 1246194-73-9, CAS 813452-37-8, CAS 71512-90-8, CAS 886463-10-1, u otros derivados de benzofenona polímeros, del tipo comercialmente disponibles, por ejemplo, bajo el nombre comercial Omnipol® de Rahn AG, Suiza.

5 En una realización preferida, los fotoiniciadores usados son compuestos silsesquioxano que tienen al menos un grupo con actividad iniciadora, del tipo descrito en la Patente WO 2010/063612 A1, especialmente desde la página 2 línea 21 hasta la página 43 línea 9 de la misma, la cual se incorpora por referencia como parte del contenido de la presente divulgación, preferiblemente desde la página 2 línea 21 hasta la página 30 línea 5, e igualmente los compuestos descritos en los ejemplos de la Patente WO 2010/063612 A1.

10 Los mezclas típicas comprenden, por ejemplo, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-2-ona y 1-hidrox ciclohexil fenil cetona, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetoxipentilfosfina y 2-hidroxi-1-fenilpropan-1-ona, benzofenona y 1-hidrox ciclohexil fenil cetona, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetoxipentilfosfina y 1-hidrox ciclohexil fenil cetona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2,4,6-trimetilbenzofenona y 4-metilbenzofenona o 2,4,6-trimetilbenzofenona, y 4-metilbenzofenona y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina.

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

Las composiciones de recubrimiento comprenden los fotoiniciadores preferiblemente en una cantidad de 0,05 a 10% en peso, más preferiblemente 0,1 a 8% en peso, especialmente 0,2 a 5% en peso, en base a la cantidad total del (met)acrilato de uretano (A).

Las composiciones de recubrimiento pueden comprender otros aditivos de recubrimiento convencionales, tales como agentes de control, desespumantes, absorbedores de UV, colorantes, pigmentos y/o cargas.

20 Las cargas adecuadas comprenden silicatos, por ejemplo silicatos obtenibles mediante hidrólisis de tetracloruro de silicio, tal como Aerosil® de Degussa, tierra silícea, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio, y carbonatos cálcicos, etc. Los estabilizadores adecuados comprenden absorbedores de UV típicos tales como oxanilidas, triazinas y benzotriazol (este último obtenible como productos Tinuvin® de Ciba-Spezialitätenchemie), y benzofenonas. Pueden usarse solos o conjuntamente con depuradores de radicales libres adecuados, siendo ejemplo las aminas estéricamente impedidas tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-terc-butilpiperidina, o derivados de las mismas, por ejemplo sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo). Los estabilizadores se usan típicamente en cantidades de 0,1 a 5,0% en peso, en base a los componentes "sólidos" presentes en la preparación.

30 Los pigmentos son virtualmente colorantes orgánicos o inorgánicos finamente divididos, virtualmente insolubles en agua tal como se definen según DIN 55944. El procedimiento de producción de dispersiones acuosas de la invención se desarrolla preferiblemente a partir de pigmentos orgánicos, incluyendo negro de humo. Además, los pigmentos blancos son igualmente preferidos, especialmente dióxido de titanio. A continuación, se dan ejemplos de pigmentos de particularmente buena capacidad de adecuación.

Pigmentos orgánicos:

35 Pigmentos monoazo: I.C. Pigmento Pardo 25; I.C. Pigmento Naranja 5, 13, 36 y 67; I.C. Pigmento Rojo 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 y 251; I.C. Pigmento Amarillo 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 y 183;

Pigmentos diasazo: I.C. Pigmento Naranja 16, 34 y 44; I.C. Pigmento Rojo 144, 166, 214 y 242; I.C. Pigmento Amarillo 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 y 188;

40 Pigmentos de antantrona: I.C. Pigmento Rojo 168 (I.C. Tina Naranja 3);

Pigmentos de antraquinona: I.C. Pigmento Amarillo 147 y 177; I.C. Pigmento Violeta 31;

Pigmentos de antrapirimida: I.C. Pigmento Amarillo 108 (I.C. Tina Amarillo 20);

Pigmentos de quinacridona: I.C. Pigmento Rojo 122, 202 y 206; I.C. Pigmento Violeta 19;

Pigmentos de quinoftalona: I.C. Pigmento Amarillo 138;

45 Pigmentos de dioxazina: I.C. Pigmento Violeta 23 y 37;

Pigmentos de flavantrona: I.C. Pigmento Amarillo 24 (I.C. Tina Amarillo 1);

Pigmentos de indantrona: I.C. Pigmento Azul 60 (I.C. Tina Azul 4) y 64 (I.C. Tina Azul 6);

Pigmentos de isoindolina: I.C. Pigmento Naranja 69; I.C. Pigmento Rojo 260; I.C. Pigmento Amarillo 139 y 185;

ES 2 707 369 T3

| | | |
|----|---------------------------------|--|
| | Pigmentos de isoindolinona: | I.C. Pigmento Naranja 61; I.C. Pigmento Rojo 257 y 260; I.C. Pigmento Amarillo 109, 110, 173 y 185; |
| | Pigmentos de isoviolantrona: | I.C. Pigmento Violeta 31 (I.C. Tina Violeta 1); |
| | Pigmentos de complejo de metal: | I.C. Pigmento Amarillo 117, 150 y 153; I.C. Pigmento Verde 8; |
| 5 | Pigmentos de perinona: | I.C. Pigmento Naranja 43 (I.C. Tina Naranja 7); I.C. Pigmento Rojo 194 (I.C. Tina Rojo 15); |
| | Pigmentos de perileno: | I.C. Pigmento Negro 31 y 32; I.C. Pigmento Rojo 123,149, 178, 179 (I.C. Tina Rojo 23), 190 (I.C. Tina Rojo 29) y 224; I.C. Pigmento Violeta 29; |
| 10 | Pigmentos de ftalocianina. | I.C. Pigmento Azul 15, 15:1, 15.2, 15.3, 15.4, 15:6 y 16; I.C. Pigmento Verde 7 y 36; |
| | Pigmentos de pirantrona: | I.C. Pigmento Naranja 51; I.C. Pigmento Rojo 216 (I.C. Tina Naranja 4j); |
| | Pigmentos de tioíndigo: | I.C. Pigmento Rojo 88 y 181 (I.C. Tina Rojo 1); I.C. Pigmento Verde 38 (I.C. Tina Violeta 3); |
| 15 | Pigmentos de triarilcarbonio: | I.C. Pigmento Azul 1, 61 y 62; I.C. Pigmento Verde 1; I.C. Pigmento Rojo 81, 81:1 y 169; I.C. Pigmento Violeta 1, 2, 3 y 27; I.C. Pigmento negro 1 (Negro Anilina); I.C. Pigmento Amarillo 101 (Amarillo Aldazina); I.C. Pigmento Pardo 22; |
| | Pigmentos inorgánicos: | |
| | Pigmentos blancos: | Dióxido de titanio (I.C. Pigmento Blanco 6), blanco cinc, óxido de cinc de grado pigmento, sulfato de bario, sulfuro de cinc; blanco plomo, carbonato cálcico; |
| 20 | Pigmentos negros: | Negro óxido de hierro (I.C. Pigmento Negro 11), negro hierro-manganeso, negro espinela (I.C. Pigmento Negro 27) negro carbón (I.C. Pigmento Negro 7); |
| | Pigmentos cromáticos: | Oxido de cromo, verde hidrato de óxido de cromo; negro de cromo (I.C. Pigmento verde 48); verde cobalto (I.C. Pigmento Verde 50); verde ultramar; azul cobalto (I.C. Pigmento Azul 28 y 36), azul ultramar; azul hierro (I.C. Pigmento Azul 27); azul manganeso; violeta ultramar; violeta cobalto y violeta manganeso; rojo óxido de hierro (I.C. Pigmento Rojo 101); sulfoselenuro de cadmio (I.C. Pigmento Rojo 108); rojo molibdato (I.C. Pigmento Rojo 104); rojo ultramar; pardo óxido de hierro, pardo mezclado, fases de espinela y corindón (I.C. Pigmento Pardo 24, 29 y 31), naranja cromo; amarillo óxido de hierro (I.C. Pigmento Amarillo 42); amarillo níquel-titanio (I.C. Pigmento Amarillo 53; I.C. Pigmento Amarillo 157 y 164); amarillo cromo-titanio; sulfuro de cadmio y sulfuro de cadmio-cinc (I.C. Pigmento Amarillo 37 y 35); amarillo cromo (I.C. Pigmento Amarillo 34), amarillo cinc; cromatos de metales alcalinotérreos; amarillo Nápoles; vanadato de bismuto (I.C. Pigmento Amarillo 184); |
| 35 | Pigmentos de interferencia: | Pigmentos de efecto metal basados en plaquetas de metal recubiertas; pigmentos nacarantes basados en plaquetas de mica recubiertas con óxido de metal; pigmentos de cristales líquidos. |

40 Los pigmentos preferidos dentro del contexto de la presente invención (especialmente pigmentos BOS lacados, pigmentos AS naftol), pigmentos disazo (especialmente pigmentos amarillos diarilo, pigmentos bisacetoacetanilida, pigmentos disazopirazolona), pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinonaftalona, pigmentos de perinona, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de triarilcarbonio (pigmentos azul álcali, rodaminas lacadas, sales colorantes con aniones complejos), pigmentos de isoindolina, pigmentos blancos y negros de humo.

45 Los ejemplos específicos de pigmentos particularmente preferidos son: negro carbón, dióxido de titanio, I.C. Pigmento Amarillo 138, I.C. Pigmento Rojo 122 y 146, I.C. Pigmento Violeta 19, I.C. Pigmento Azul 15:3 y 15:4, I.C. Pigmento Negro 7, I.C. Pigmento naranja 5, 38 y 43, I.C. Pigmento Verde 7.

Las dispersiones de la invención son particularmente adecuadas como una composición acuosa de recubrimiento o en composiciones de recubrimientos acuosos, más preferiblemente para recubrimiento de sustratos tales como madera, papel, textil, cuero, lana, superficies de plásticos, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, tales como bloques de cemento y tableros de fibrocemento, y especialmente de metales o metales recubiertos.

50 Los sustratos pueden opcionalmente haber sido pre-tratados y/o pre-recubiertos; por ejemplo, las películas de plásticos pueden ser tratadas con descargas corona antes de la aplicación, o pre-recubiertas con un imprimador.

Entre los plásticos, debe darse especial énfasis al policarbonato, polietileno, por ejemplo PE, HDPE, LDPE, polipropileno, por ejemplo PP, PP orientado (OPP), PP orientado biaxialmente (BOPP), poliamida, por ejemplo Nylon® , y tereftalato de polietileno (PET).

5 Los substratos preferidos son papel, especialmente papel de periódico, cartón, cartulina, películas que comprenden poliéster, películas que comprenden polietileno y películas que comprenden polipropileno, e igualmente vidrio. Las películas de plástico pueden opcionalmente estar también metalizadas.

10 De modo particularmente ventajoso, las dispersiones de la invención pueden usarse para recubrir madera y materiales basados en madera, y substratos que contienen madera tales como tableros de fibra. Igualmente concebibles son los recubrimientos de substratos que contienen fibra de celulosa, por ejemplo papel, cartón o cartulina. Lo más preferiblemente, las dispersiones son adecuadas para recubrimiento de roble, abeto, pino, haya, arce, nogal, macoré, castaño, plátano, falsa acacia, fresno, abedul, pino piñonero y olmo, y también alcornoque.

Las dispersiones de la invención pueden usarse solas o como una mezcla, y ellas, a continuación, incrementan la pigmentabilidad de la formulación.

15 Los substratos se recubren mediante procedimientos convencionales conocidos para los expertos en la técnica, mediante aplicación de al menos una composición de recubrimiento al substrato a recubrir en el espesor deseado y eliminación de los constituyentes volátiles de las composiciones de recubrimiento. Esta operación puede repetirse una vez o más de una vez si se desea. La aplicación al substrato puede efectuarse de una manera conocida, por ejemplo mediante pulverización, aplicación con llana, recubrimiento con espátula, cepillado, laminación, recubrimiento con rodillos o vertido. El espesor de recubrimiento está generalmente dentro de un intervalo de desde aproximadamente 3 hasta 400 g/m², preferiblemente 10 a 200 g/m² y más preferiblemente 10 a 80 g/m².

20 Opcionalmente, cuando se aplican una pluralidad de capas de la composición de recubrimiento una encima de otra, cada operación de recubrimiento puede ser seguida de endurecimiento por radiación y una operación de pulido intermedia.

25 El endurecimiento por radiación se lleva a cabo mediante exposición a radiación de alta energía, es decir radiación UV o luz natural, preferiblemente luz con una longitud de onda de 250 a 600 nm, o mediante irradiación con electrones de alta energía (chorros de electrones; 150 a 300 keV). Los ejemplos de fuentes de radiación usadas incluyen lámparas de vapor de mercurio de alta presión, láseres, lámparas de pulsos (flashes), lámparas de halógeno o lámparas excimer. La dosis de radiación normalmente suficiente para la reticulación en el caso de endurecimiento mediante UV está dentro del intervalo de 80 a 3000 mJ/cm². Se da preferencia a lámparas de mercurio de baja presión, lámparas de media presión con lámparas de alta presión, las cuales opcionalmente pueden haber sido dopadas con galio o hierro, y adicionalmente a lámparas LED.

30 La irradiación puede opcionalmente realizarse en la ausencia de oxígeno, por ejemplo bajo una atmósfera inerte. Los gases inertes adecuados son preferiblemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono, o gases de combustión. Además, la irradiación puede efectuarse cubriendo la composición de recubrimiento con medios transparentes. Son medios transparentes, por ejemplo, las películas de polímeros, vidrio o líquidos, por ejemplo, agua. Se da particular preferencia a la irradiación en la manera tal como se describe en el Documento DE-A1 199 57 900.

En un procedimiento preferido, el endurecimiento se efectúa de manera continua, mediante el paso del substrato tratado con la composición de recubrimiento a una velocidad constante por una fuente de radiación. Para ello, es necesario que la velocidad de endurecimiento de la composición de recubrimiento sea suficientemente alta.

40 Este curso variado del endurecimiento a lo largo del tiempo puede aprovecharse particularmente cuando el recubrimiento del artículo está seguido de otra etapa de tratamiento, en la cual la superficie de la película entra en contacto directo con otro artículo o es manipulada mecánicamente.

La presente invención proporciona además tintas de impresión que comprenden al menos un (met)acrilato de uretano (A) de la invención y preferiblemente al menos un pigmento.

45 Un aspecto adicional de la presente invención es un procedimiento de producción de tintas de impresión de la invención para procedimientos de impresión. En el procedimiento de la invención para la producción de tintas de impresión para procedimientos de impresión, al menos una dispersión acuosa de la invención, agua, opcionalmente al menos un pigmento y opcionalmente al menos un aditivo, se mezclan unos con otros, por ejemplo en una o más etapas.

50 Las tintas de impresión de la invención para procedimientos de impresión comprenden aditivos adicionales, como habitualmente, particularmente para tintas acuosas de impresión y en las industrias de impresión y de recubrimientos. Los ejemplos incluyen conservantes, por ejemplo 1,2-benzoisotiazolin-3-ona (comercialmente disponible como las series Proxel de Avecia Lim.) y sus sales de metales alcalinos, glutaraldehído y/o tetrametilacetilendiurea, Protectols®, antioxidantes, desgasificadores/desespumantes, por ejemplo acetilenoalcoholes y acetilenoalcoholes etoxilados, los cuales típicamente comprenden 20 a 40 moles de óxido de etileno por mol de acetilenoalcohol y pueden igualmente tener un efecto dispersante, reguladores de la viscosidad, adyuvantes del control de flujo, humidificadores

55

- (por ejemplo tensioactivos humectantes basados en alcoholes grasos u oxo alcoholes etoxilados o propoxilados, copolímeros de bloque de óxido de propileno-óxido de etileno, etoxilatos de ácido oléico o alquilfenoles, sulfatos de alquilfenol éter, poliglucósidos de alquilo, fosfonatos de alquilo, fosfonatos de alquilfenilo o preferiblemente copolímeros de poliétersiloxano, especialmente 2-(3-hidroxipropil)heptametilsiloxanos alcoxilados, los cuales generalmente comprenden un bloque de 7 a 20 y preferiblemente 7 a 12 unidades de óxido de etileno y un bloque de 2 a 20 y preferiblemente 2 a 10 unidades de óxido de propileno y pueden estar presentes en las preparaciones colorantes en cantidades de 0,05% a 1% en peso), agentes antisedimentación, mejoradores del brillo, deslizantes, mejoradores de la adhesión, agentes antipelado, deslustrantes, emulsificadores, estabilizadores, hidrofobizadores, aditivos estabilizantes de la luz, mejoradores de la manipulación, antiestáticos, bases, por ejemplo trietanolamina, o ácidos, específicamente ácidos carboxílicos, por ejemplo ácido láctico o ácido cítrico, para regular el pH. Si estos agentes forman parte de las tintas de impresión de la invención para procedimientos de impresión, la cantidad total de los mismos es generalmente del 2% en peso, especialmente 1% en peso, en base al peso de las preparaciones colorantes de la invención y especialmente de las tintas de impresión de la invención para procedimientos de impresión.
- Las tintas de impresión de la invención para procedimientos de impresión pueden comprender además un fotoiniciador adicional.
- En una realización de la invención, las tintas de impresión de la invención para procedimientos de impresión tienen una viscosidad dinámica dentro del intervalo de 10 a 2000 mPa·s, preferiblemente 10 a 1500 mPa·s, más preferiblemente 10 a 1250 mPa·s, y lo más preferiblemente 10 a 1000 mPa·s, medida a 23°C según DIN 53018.
- Para ajustar la viscosidad puede ser necesario agregar un espesante a la tinta de impresión para ajustar la viscosidad.
- En una realización de la presente invención, la tensión superficial de las tintas de impresión de la invención para procedimientos de impresión es de 25 a 70 mN/m, especialmente de 30 a 60 mN/m, medida a 25°C según DIN 53993.
- En una realización de la presente invención, el pH de las tintas de impresión de la invención para procedimientos de impresión es de 5 a 10, preferiblemente 7 a 10.
- Las tintas de impresión de la invención para procedimientos de impresión muestran en conjunto propiedades de aplicación ventajosas y buenas características de secado, y producen imágenes impresas de alta calidad, es decir de alto brillo y profundidad de matices, y alta estabilidad al frotamiento, luz, agua y frotamiento en húmedo. Son particularmente adecuadas para impresión sobre papel recubierto y sin recubrir, e igualmente cartón y películas de PE/PP/PET. Una ventaja particular de las tintas de impresión de la invención es que muestran redisolución mejorada de los restos de tinta de impresión que se adhieren a los rodillos de impresión o las planchas de impresión, residuos que se han originado antes de la operación de impresión o que se han secado parcialmente después de para la operación de impresión. Dicha redisolución mejorada es especialmente ventajosa, pero no solamente, en el caso de impresión mediante el procedimiento de impresión en relieve.
- Un aspecto adicional de la presente invención es un procedimiento para la impresión de sustratos planos o tridimensionales, preferiblemente planos, mediante un procedimiento de impresión distinto de la impresión por chorro de tinta, que usa al menos una tinta de impresión de la invención. En una variante preferida del procedimiento de impresión de la invención, al menos una tinta de impresión de la invención se imprime sobre un sustrato y, a continuación, se trata con radiación actínica.
- Los procedimientos de impresión en los cuales pueden usarse las tintas de impresión de la invención son preferiblemente la impresión offset, impresión en relieve, impresión flexográfica, impresión de grabado e impresión de grabado a buril, más preferiblemente la impresión flexográfica y la impresión de grabado.
- En los denominados procedimientos de impresión mecánica, tales como impresión offset, impresión en relieve, impresión flexográfica, impresión de grabado o impresión de grabado a buril, la tinta de impresión se transfiere al stock de impresión mediante el contacto de una placa de impresión o una forma de impresión que ha sido tintada con la tinta de impresión con el stock de impresión. Las tintas de impresión para estas aplicaciones comprenden típicamente disolvente, colorante, aglomerante, y opcionalmente varios aditivos. Los aglomerantes sirven para formar la película de tinta y para anclar los constituyentes, por ejemplo pigmentos o cargas, en la película de tinta. De acuerdo con la consistencia, las tintas de impresión para estas aplicaciones comprenden típicamente entre 10 y 50% en peso de aglomerante.
- Los barnices de impresión se aplican o bien como un imprimador al stock de impresión o bien como un recubrimiento al stock de impresión impreso después de la operación de impresión. Los barnices de impresión se usan, por ejemplo, para proteger la imagen impresa, para mejorar la adhesión de la tinta de impresión sobre el stock de impresión, o por motivos estéticos. La aplicación se efectúa típicamente en línea, mediante una unidad de barnizado en la máquina de impresión.
- Los barnices de impresión no comprenden ningún colorante, pero aparte de esto, son generalmente de composición similar a las tintas de impresión.

Las tintas de impresión para procedimientos mecánicos incluyen las denominadas tintas de impresión pastosas que tienen alta viscosidad para offset e impresión en relieve, y las denominadas tintas de impresión fluidas que tienen comparativamente baja viscosidad para impresión flexográfica y de grabado a buril.

5 En una realización preferida de la presente invención, la operación de impresión flexográfica puede efectuarse, por ejemplo, imprimiendo el sustrato opcionalmente pre-tratado a recubrir sucesivamente en estaciones de impresión individuales con tintas de impresión de la invención diferentemente pigmentadas. Entre cada estación de impresión individual, se efectúa preferiblemente al menos un secado parcial, más preferiblemente un secado completo.

10 Preferiblemente, las estaciones de impresión individuales, conjuntamente con las estaciones de secado, están dispuestas alrededor de un rodillo central, pero igualmente es posible transportar el sustrato sobre un rodillo en cada estación de impresión individual usando medios deflectores.

Después pasar a través de todas las estaciones de impresión, la imagen impresa acabada se seca y endurece completamente con chorros de electrones.

15 Las tintas de impresión y barnices de impresión de la invención pueden opcionalmente comprender aditivos y productos auxiliares adicionales. Ejemplos de aditivos y productos auxiliares son cargas tales como carbonato cálcico, óxido de aluminio hidratado, o silicato de aluminio o silicato magnésico. Las ceras incrementan la resistencia a la abrasión y sirven para aumentar la lubricación.

Los ejemplos son especialmente ceras de polietileno, ceras de polietileno oxidadas, ceras de petróleo o ceras de ceresina. Las amidas de ácidos grasos pueden usarse para incrementar la suavidad de la superficie.

20 Los plastificantes sirven para incrementar la elasticidad de la película seca. Los ejemplos son ésteres ftálicos tales como ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de dioctilo, ésteres cítricos o ésteres de ácido adípico. Para dispersar los pigmentos, es posible usar adyuvantes de dispersión. En las tintas de impresión y barnices de impresión fluidos de la invención, es ventajosamente posible el renunciar a los promotores de adhesión, aunque no existe la intención de excluir el uso de promotores de adhesión. La cantidad total de todos los aditivos y productos auxiliares no excede típicamente del 20% en peso en base a la suma total de todos los constituyentes, y preferiblemente es de 0-10% en peso.

25 El espesor de la capa con la cual se aplican las tintas de impresión de la invención al sustrato, difiere de acuerdo con el procedimiento de impresión y puede ser, por ejemplo, de hasta 10 μm , preferiblemente 0,1 a 8 μm , más preferiblemente 0,2 a 7 μm , incluso más preferiblemente 1 a 5 μm y especialmente 1 a 4 μm .

30 Para impresión de relieve/impresión flexográfica, los espesores de la capa de tinta de impresión típicos son de 2 - 4 μm , para impresión offset 1 - 2 μm , para impresión de grabado a buril 2 - 8 μm , y para impresión serigráfica 20 - 30 μm .

35 Las tintas de impresión de la invención para procedimientos de impresión pueden endurecerse mediante radiación actínica; por ejemplo, es adecuada la radiación actínica que tiene una longitud de onda dentro del intervalo de desde 200 nm hasta 450 nm. Por ejemplo, es adecuada la radiación actínica que tiene una energía dentro del intervalo de desde 70 mJ/cm^2 hasta 2000 mJ/cm^2 . La radiación actínica puede introducirse de manera apropiada, por ejemplo, de forma continua o en la forma de flashes.

40 Una realización preferida de la invención implica llevar a cabo el endurecimiento de las tintas de impresión mediante chorros de electrones en unidades de flash de electrones adecuadas, por ejemplo con una energía dentro del intervalo de desde 70 hasta 300 keV , preferiblemente 150 a 200 keV . Una ventaja de llevar a cabo el endurecimiento mediante chorros de electrones es que las tintas de impresión así endurecidas tienen generalmente mejor solidez al frotado que las tintas de impresión endurecidas con luz UV.

45 En el caso de que el endurecimiento se lleve a cabo mediante chorros de electrones, la tinta de impresión de la invención no comprende, preferiblemente, ningún fotoiniciador (E). Esto tiene la ventaja de que no exista ningún constituyente migrable de fotoiniciadores que aparezca mientras la irradiación se mantiene en el recubrimiento. Esto es especialmente ventajoso cuando los recubrimientos están destinados para el contacto con alimento y bebida.

La distancia desde las unidades de flash de electrones hasta la superficie de la impresión está entre 1 a 100 cm, preferiblemente 5 a 50 cm.

Por supuesto, es también posible usar una pluralidad de fuentes de radiación para la operación de endurecimiento, con el fin de lograr la dosis de radiación requerida para el endurecimiento óptimo.

50 En una realización de la presente invención, la operación de impresión puede realizarse y el tratamiento con radiación actínica precedida por un secado intermedio, por ejemplo térmicamente o con radiación IR. Son condiciones adecuadas, por ejemplo, temperaturas dentro del intervalo de desde 30 hasta 120°C a lo largo de un periodo dentro del intervalo de desde 10 segundos a 24 horas, preferiblemente hasta 30 minutos, más preferiblemente hasta 5 minutos. La radiación IR adecuada es, por ejemplo, radiación IR con un intervalo de longitud de onda por encima de

800 nm. Los dispositivos adecuados para los secados intermedios son, por ejemplo, cabinas de secado o cabinas de secado en vacío para secados térmicos intermedios, y adicionalmente lámparas IR.

El calor desprendido en el curso de la exposición a la radiación actínica puede también tener un efecto de secado intermedio.

- 5 Las tintas de impresión de la invención y las impresiones que se han producido usando las tintas de impresión de la invención pueden, sin embargo, endurecerse también térmicamente, con o sin exposición a radiación actínica. Por ejemplo, es posible mediante secado a temperaturas dentro del intervalo de desde 25 a 150°C, preferiblemente 100 a 150°C, más preferiblemente 120 a 150°C, fijar las impresiones producidas usando las tintas de impresión de la invención.
- 10 En una realización preferida, la irradiación puede llevarse a cabo también con exclusión de oxígeno o bajo atmósfera desprovista de oxígeno, por ejemplo a una presión parcial de oxígeno menor de 18 kPa, preferiblemente 0,5-18 kPa, más preferiblemente 1-15 kPa, incluso más preferiblemente 1 a 10 kPa y especialmente 1-5 kPa, o bajo una atmósfera de gas inerte. Los gases inertes adecuados son preferiblemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono, vapor de agua o gases de combustión. La presión parcial de oxígeno puede igualmente producirse reduciendo la presión ambiente.
- 15

La ventaja de las composiciones acuosas de recubrimiento es que los (met)acrilatos de uretano dispersados tienen una alta estabilidad, y muestran buenas propiedades de pigmentación en conjunción con pigmentos.

La invención se ilustra en detalle mediante los ejemplos no limitativos que siguen.

Ejemplo 1

- 20 En un tanque agitado, 69 partes de ácido dimetilolpropiónico, 19 partes de neopentil glicol, 144 partes de Lupraphen® VP 9327 (BASF SE; poliéster diol basado en ácido adípico, ácido isoftálico y ciclohexanodimetanol con un índice de OH medio de 140 mgKOH/g), 29 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 62 partes de Pluriol® A1020E (BASF SE; polietileno glicol con iniciador metanol con un índice de OH medio de 50 mgKOH/g) y 1 parte de Kerobit® TBK (BASF SE; 2,6-di-t-butilcresol), se homogeneizaron en 350 partes de acetona, seguido por la adición medida en paralelo, dentro de los 20 minutos, de 463 partes de Laromer® LR 9000 (BASF SE; poliisocianato insaturado basado en acrilato de 2-hidroxietilo y diisocianato de hexametileno con un peso equivalente de isocianato de aproximadamente 290 g/mol) y 35 partes de diisocianato de hexametileno. La mezcla de reacción se calentó a 65°C y se dejó reaccionar hasta un contenido de isocianato residual de 0,9% en peso de NCO. Después de dilución del prepolímero obtenido con 300 partes de acetona, el contenido en isocianato residual se convirtió mediante reacción con 25 partes de dietanolamina. Después de neutralización de la mezcla de reacción con 203 partes de solución de hidróxido sódico al 10% en agua y dispersión mediante la adición de 1200 partes de agua, la acetona se separó por destilación obteniéndose una dispersión que tenía 39% en peso de sólidos, un pH de 7,5, una viscosidad de 300 mPa•s y un peso molecular promedio en peso de 12.000 g/mol.
- 25
- 30

Ejemplo Comparativo 1 (neutralización de trietilamina)

- 35 En un tanque agitado, 41 partes de partes de ácido dimetilolpropiónico, 11 partes de neopentil glicol, 86 partes de Lupraphen® VP 9327 (BASF SE; poliéster diol basado en ácido adípico, ácido isoftálico y ciclohexanodimetanol con un índice de OH medio de 140 mgKOH/g), 17 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 37 partes de Pluriol® A1020E (BASF SE; polietileno glicol con iniciador metanol con un índice de OH medio de 50 mgKOH/g) y 0,5 partes de Kerobit® TBK (BASF SE; 2,6-di-t-butilcresol), se homogeneizaron en 210 partes de acetona, seguido por la adición medida en paralelo, dentro de los 20 minutos, de 278 partes de Laromer® LR 9000 (BASF SE; poliisocianato insaturado basado en acrilato de 2-hidroxietilo y diisocianato de hexametileno con un peso equivalente de isocianato de aproximadamente 290 g/mol) y 21 partes de diisocianato de hexametileno. La mezcla de reacción se calentó a 65°C y se dejó reaccionar hasta un contenido de isocianato residual de 0,9% en peso de NCO. Después de dilución del prepolímero obtenido con 200 partes de acetona, el contenido en isocianato residual se convirtió mediante reacción con 14 partes de dietanolamina. Después de neutralización de la mezcla de reacción con 32 partes de trietilamina en agua y dispersión mediante la adición de 810 partes de agua, la acetona se separó por destilación obteniéndose una dispersión que tenía 39% en peso de sólidos, un pH de 7,5, una viscosidad de 1100 mPa•s y un peso molecular promedio en peso de 23.000 g/mol.
- 40
- 45

Ejemplo Comparativo 2 (sin Pluriol A1029E y neutralización de trietilamina)

- 50 En un tanque agitado, 44 partes de partes de ácido dimetilolpropiónico, 12 partes de neopentil glicol, 92 partes de Lupraphen® VP 9327 (BASF SE; poliéster diol basado en ácido adípico, ácido isoftálico y ciclohexanodimetanol con un índice de OH medio de 140 mgKOH/g), 23 partes de acrilato de 2-hidroxietil y 0,5 partes de Kerobit® TBK (BASF SE; 2,6-di-t-butilcresol), se homogeneizaron en 210 partes de acetona, seguido por la adición medida en paralelo, dentro de los 20 minutos, de 296 partes de Laromer® LR 9000 (BASF SE; poliisocianato insaturado basado en acrilato de 2-hidroxietilo y diisocianato de hexametileno con un peso equivalente de isocianato de aproximadamente 290 g/mol) y 22 partes de diisocianato de hexametileno. La mezcla de reacción se calentó a 65°C y se dejó reaccionar hasta un contenido de isocianato residual de 0,9% en peso de NCO. Después de dilución del prepolímero obtenido
- 55

con 200 partes de acetona, el contenido en isocianato residual se convirtió mediante reacción con 17 partes de dietanolamina. Después de neutralización de la mezcla de reacción con 33 partes de trietanolamina en agua y dispersión mediante la adición de 810 partes de agua, la acetona se separó por destilación obteniéndose una dispersión que tenía 39% en peso de sólidos, un pH de 7,5, una viscosidad de 3300 mPa·s y un peso molecular promedio en peso de 38.000 g/mol.

5

Propiedades:

| | Ejemplo 1 | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo Comparativo 2 |
|--|------------|------------------------|------------------------|
| pH ⁽¹⁾ , Viscosidad, mPa·s ⁽¹⁾ (t = 0 d, 25°C) | 7,5 300 | 7,4 1100 | 7,6 3300 |
| pH ⁽¹⁾ , Viscosidad, mPa·s ⁽¹⁾ (t = 30 d, 25°C) | 7,3 260 | 6,5 900 | 6,2 3150 |
| pH ⁽¹⁾ , Viscosidad, mPa·s ⁽¹⁾ (t = 10 d, 40°C) | 7,2 230 | 5,5 (sedimento) 330 | 6,1 (sedimento) 600 |
| pH ⁽¹⁾ , Viscosidad, mPa·s ⁽¹⁾ (t = 30 d, 40°C) | 7,0 210 | gelificado | gelificado |
| ⁽¹⁾ Propiedad de la dispersión producida | | | |

Puede observarse que la dispersión de la invención, incluso después de almacenamiento durante un periodo prolongado de tiempo, retiene su estabilidad, en tanto que las dispersiones de acuerdo con los ejemplos comparativos pierden sus propiedades.

10

REIVINDICACIONES

1. Un (met)acrilato de uretano (A) dispersable en agua, endurecible mediante radiación, esencialmente formado a partir de

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

5 (b) al menos un diol (ciclo)alifático que tiene una masa molar menor de 700 g/mol,

(b2) al menos un poliéster diol que tiene una masa molar promedio en peso Mw de 700 a 2000 y preferiblemente un índice de acidez según DIN 53240 no superior a 20 mg de KOH/g,

(c) al menos un compuesto (c) que tiene al menos un grupo reactivo isocianato y al menos un grupo insaturado polimerizable con radicales libres,

10 (d) al menos un compuesto que tiene al menos un grupo reactivo isocianato y al menos un grupo ácido,

(e) al menos una base de un metal alcalino para al menos neutralización parcial de los grupos ácidos del componente (d),

(f) opcionalmente al menos un monoalcohol que tiene exactamente una función hidroxilo, o al menos una mono- y di-alquilamina de C₁-C₄,

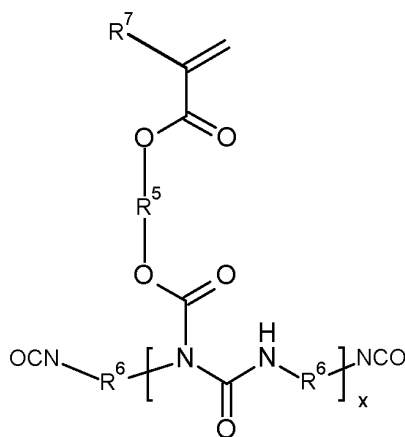
15 (g) al menos un poliéter alcohol de polióxido de alquileo monofuncional.

2. El (met)acrilato de uretano de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente (a) es una mezcla de diisocianato monomérico cicloalifático o alifático (a1) y un poliisocianato (a2) basado en un diisocianato monomérico cicloalifático o alifático.

20 3. El (met)acrilato de uretano de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el componente (a1) está seleccionado entre el grupo que consiste en diisocianato de hexametileno, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, diisocianato de isoforona, y 4,4'- ó 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano.

4. El (met)acrilato de uretano de acuerdo con la reivindicación 2 ó 3, en el que el poliisocianato (a2) es un poliisocianato que tiene grupos isocianurato, diisocianato de uretdiona, poliisocianato que tiene grupos biuret, poliisocianato que tiene grupos uretano o alofanato.

25 5. El (met)acrilato de uretano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el poliisocianato (a2) es un compuesto de fórmula



en la cual

30 R⁵ es un radical alquileo divalente que tiene 2 a 12 átomos de carbono y puede opcionalmente estar substituido por grupos alquilo de C₁ a C₄ y/o estar interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, preferiblemente que tiene 2 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente 2 a 8 y lo más preferiblemente que tiene 3 a 6 átomos de carbono,

35 R⁶ es es un radical alquileo divalente o radical cicloalquileo que tiene 2 a 20 átomos de carbono y puede opcionalmente estar substituido por grupos alquilo de C₁ a C₄ y/o estar interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, preferiblemente que tiene 4 a 15 átomos de carbono, más preferiblemente que tiene 6 a 13 átomos de carbono,

R⁷ es hidrógeno o metilo, preferiblemente hidrógeno, y

X es un número positivo que tiene un promedio estadístico de 2 hasta 6, preferiblemente de 2 a 4.

- 5 **6.** El (met)acrilato de uretano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente (b1) está seleccionado entre el grupo que consiste en etileno glicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,2-diol, pentano-1,3-diol, pentano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, pentano-2,3-diol, pentano-2,4-diol, hexano-1,2-diol, hexano-1,3-diol, hexano-1,4-diol, hexano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,5-diol, heptano-1,2-diol, heptano-1,7-diol, octano-1,8-diol, octano-1,2-diol, nonano-1,9-diol, decano-1,2-diol, decano-1,10-diol, dodecano-1,2-diol, dodecano-1,12-diol, 1,5-hexadieno-3,4-diol, neopentil glicol, 2-butil-2-etilpropano-1,3-diol, 2-metilpentano-2,4-diol, 2,4-dimetilpentano-2,4-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,5-dimetilhexano-2,5-diol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, pinacol, dietileno glicol, trietileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol.
- 10 **7.** El (met)acrilato de uretano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente (c) está seleccionado entre el grupo que consiste en acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2- ó 3-hidroxi-propilo y monoacrilato de butano-1,4-diol, 1,2- ó 1,3-diacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de ditrimetilolpropano y pentaacrilato de dipentaeritritol.
- 15 **8.** El (met)acrilato de uretano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente (d) es ácido dimetilolpropiónico.
- 9.** El (met)acrilato de uretano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente (f) es mono-, di-alquilamina de C₁-C₄, mono- o dialcanolamina.
- 20 **10.** El (met)acrilato de uretano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente (f) está seleccionado entre el grupo que consiste en dietilamina, di-n-butilamina, etanolamina, propanolamina, N,N-dipropanolamina y N,N-dietanolamina.
- 11.** Una composición acuosa de recubrimiento que comprende
- al menos un (met)acrilato de uretano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,
 - opcionalmente al menos un (met)acrilato (B) de bajo peso molecular que es soluble o dispersable en una dispersión acuosa del (met)acrilato de uretano (A),
 - opcionalmente al menos un pigmento, y
 - opcionalmente al menos un fotoiniciador.
- 25
- 12.** El uso de composiciones de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 11, para recubrimiento de madera, papel, textil, cuero, lana, superficies plásticas, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, bloques de cemento, tableros de fibrocemento, metales y metales recubiertos.
- 30
- 13.** El uso de composiciones de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 11 como tinta de impresión.
- 14.** Un procedimiento para la impresión de policarbonato, polietileno, polipropileno, poliamida, tereftalato de polietileno (PET) y papel con una tinta de impresión de acuerdo con la reivindicación 13.