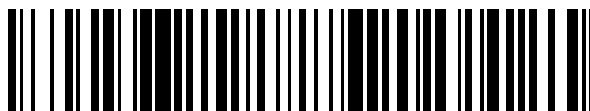


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 102**

51 Int. Cl.:

B05D 7/14 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

C23C 22/83 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.09.2012 PCT/EP2012/067595**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2013 WO13041395**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2012 E 12756206 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2758185**

54 Título: **Procedimiento para el revestimiento de llantas de metal ligero**

30 Prioridad:

19.09.2011 EP 11181742

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

30.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MENZEL, KLAUS;
BECK, ERICH y
PIETSCHMANN, JUDITH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 711 102 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el revestimiento de llantas de metal ligero

La presente invención se refiere a un procedimiento para el revestimiento de llantas de metal ligero, a masas de revestimiento para el uso en este procedimiento, así como a las llantas de metal ligero revestidas obtenidas de esta manera.

Típicamente las llantas de metal ligero se revisten para la pintura con pinturas en polvo como capa de imprimación, que se aplican como polvo, se secan, se funden a alta temperatura para la formación de película y a continuación se endurecen.

Es desventajoso en este modo de proceder de pintura por un lado, que para el secado y la fusión ha de emplearse mucho tiempo en un procedimiento continuo, es decir, recorrido de transporte, lo cual reduce el tiempo de ciclo en la pintura o bien alarga el recorrido de transporte en un procedimiento continuo.

Por otro lado, el secado, la fusión y la cocción de una capa de pintura en polvo, que normalmente presenta el grosor de solo una fracción de un milímetro, requieren en el horno el calentamiento de la totalidad del cuerpo de llanta. De esta manera se usa para este proceso esencialmente más energía de la que es necesaria para la capa de pintura en polvo propiamente dicha. Además de ello, la alta sollicitación térmica tiene un efecto negativo sobre la estabilidad mecánica (estructura de metal), lo cual puede reflejarse en la configuración de poros o incluso grietas capilares en el cuerpo de llanta, debiendo eliminarse como piezas defectuosas estos cuerpos de llanta.

Sobre la capa de imprimación de pintura en polvo se aplican capas adicionales (típicamente capa de base y barniz transparente) de una pintura con contenido de agente disolvente con un agente disolvente orgánico. Éstas liberan durante el secado este agente disolvente de la capa de pintura, lo cual tiene como consecuencia emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC, del inglés *volatile organic compound*) y requiere numerosas medidas de tecnologías de seguridad en el trabajo y medioambientales.

La tarea de la presente invención ha consistido por lo tanto en poner a disposición un procedimiento para el revestimiento de llantas de metal ligero, en cuyo caso pueden reducirse la demanda energética y el tiempo necesario para secado, formación de película y/o endurecimiento y/o reducirse el uso de compuestos orgánicos volátiles.

Esta tarea se ha solucionado mediante un procedimiento para el revestimiento de llantas de metal ligero, en cuanto que se reviste una pieza en bruto procesada mecánicamente de una llanta de metal ligero de una aleación de fundición de aluminio de al menos tres capas, comprendiendo capa de imprimación (A), capa de base (B) y barniz transparente (C), en cuyo caso se trata respectivamente de diferentes masas de revestimiento, comprendiendo la capa de imprimación (A) al menos una masa de revestimiento endurecible por radiación con un índice de acidez según DIN EN ISO 3682 (potenciométricamente) de 10 a 120 mg KOH/g, que se aplica directamente sobre el sustrato, y aplicándose una capa de barniz transparente endurecible por radiación con una densidad de doble enlace de grupos reactivos polimerizables radicalmente por masa de masa de revestimiento de al menos 1 mol/kg sobre el lado exterior de las llantas de metal ligero, y endureciéndose esta masa de revestimiento mediante radiación.

Mediante el endurecimiento según la invención de la masa de revestimiento mediante radiación puede acortarse notablemente el esfuerzo temporal para el endurecimiento en comparación con la cocción. Además es suficiente endurecer mediante radiación solo la masa de revestimiento, de manera que se suprime el esfuerzo energético del calentamiento de la totalidad del cuerpo de llanta en el procedimiento convencional, así como la sollicitación térmica.

Los sustratos de metal ligero son normalmente aleaciones de fundición de aluminio, que además de aluminio como componente principal, presentan cantidades secundarias de silicio, cantidades menores (por norma claramente por debajo de un 1 % en peso) de por ejemplo, magnesio, titanio y/o hierro, así como, únicamente trazas (por norma claramente por debajo de un 0,1 % en peso) de componentes restantes, por ejemplo, estroncio, manganeso, zinc, estaño, cobre, níquel, boro, calcio, sodio y/o fósforo.

De manera preferente se trata en este caso de aleaciones de fundición de aluminio con un contenido de silicio de no más de un 15 % en peso, de manera particularmente preferente de 5 a 15 y de manera muy particularmente preferente de 5 a 13 % en peso. En casos aislados son concebibles también aleaciones de forja de aluminio con un contenido de silicio de por debajo de un 5 % en peso, prefiriéndose también menos.

Son preferentes también aleaciones de fundición de aluminio con un contenido de cobre de por debajo de un 0,1, de manera particularmente preferente de por debajo de un 0,05 y de manera muy particularmente preferente de por debajo de un 0,03 % en peso.

Tras la colada las piezas en bruto normalmente se limpian, se liberan de eventuales bordes y rebabas de fundición y se preparan mecánicamente para su asiento, es decir, se introducen perforaciones para los pernos de rueda (perforaciones de agujero circular) y bujes de eje (superficie de contacto), se gira la base de la llanta y se centran las llantas.

5 A continuación, se provee normalmente la superficie de un revestimiento de conversión, de manera preferente se somete la superficie a una fosfatación de zinc o deposición de dióxido de circonio o se trata con complejos de cromo (VI), cromo (III) o titanio. Son concebibles también revestimientos de conversión, los cuales están libres de metales pesados tóxicos, los cuales contienen por ejemplo, polímeros de silano orgánicos, como se describe por ejemplo en el documento DE 10 2009 001372 A1.

10 Las piezas en bruto procesadas mecánicamente tratadas por ejemplo de esta forma pueden usarse en procedimientos según la invención. En este caso las perforaciones de agujero circular se cubren de manera preferente al menos parcialmente antes del revestimiento, para que los lugares de las llantas, con los cuales entran en contacto los pernos de rueda, permanezcan sin pintar.

15 Cada uno de los documentos GB 2 317 352 A, US 5 252 399 A, US 5 290 625 A describe un procedimiento para el revestimiento de llantas de aluminio, en el cual las llantas se revisten de tres capas, comprendiendo capa de imprimación, capa de base y barniz transparente.

Los documentos WO 03/068417 A2 y WO 02/38287 A1 describen respectivamente un procedimiento para la producción de pinturas de varias capas de coloración y/o de efecto.

20 El documento DE 10 2007 040376 A1 describe una pintura, un compuesto de capas flexible con una pintura de este tipo, así como el uso de la pintura y del compuesto de capas en la producción de sustratos pintados.

En el procedimiento según la invención las piezas en bruto procesadas mecánicamente están revestidas de al menos tres capas de correspondientemente masas de revestimiento diferentes.

25 En el caso de tres capas, éstas asumen la función de capa de imprimación (A), capa de base(B) y barniz transparente (C), y se aplican en este orden, pudiendo aplicarse cada una de estas tres capas una o varias veces y pudiendo ser las masas de revestimiento en cada capa iguales o diferentes. Entre las aplicaciones individuales las capas pueden endurecerse parcial o completamente, puede ser no obstante también suficiente respectivamente solo secar y opcionalmente no endurecer más que parcialmente y llevarse a cabo un endurecimiento completo solo a modo de terminación. Es concebible también una aplicación de una capa de masa de revestimiento sobre una capa no secada y no endurecida que se encuentra por debajo.

30 En una forma de realización preferente de la presente invención se trata en el caso de la capa de imprimación al menos parcialmente, de manera preferente por completo, de una masa de revestimiento endurecible por radiación con grupos reactivos polimerizables radicalmente.

35 En una forma de realización particularmente preferente de la presente invención se reviste la llanta de metal ligero de al menos dos masas de revestimiento endurecibles por radiación diferentes, con grupos reactivos polimerizables radicalmente.

Capa de imprimación (A)

La capa de imprimación cubre de manera preferente la totalidad de la llanta a excepción de la superficie de contacto y de las perforaciones de agujero circular, con el fin de dar lugar a una protección contra la corrosión y/o protección contra gravilla.

40 La capa de imprimación (A) presenta normalmente un grosor de capa en seco de 100 a 200 µm, de manera preferente de 120 a 180 µm, y está estructurada por su parte a partir de al menos una capa, preferentemente a partir de una a cuatro, de manera particularmente preferente a partir de dos o tres y de manera muy particularmente preferente de tres capas (A1) hasta (A3), las cuales presentan respectivamente un grosor de capa de 20 a 100 µm, preferentemente de 50 a 70 µm.

45 A modo de ejemplo se describe una capa de imprimación (A) con de dos a tres capas (A1), (A2) y (A3): en el caso de los agentes aglutinantes en las masas de revestimiento para las capas se trata en una forma de realización preferente de aquellos, los cuales son completamente endurecibles por radiación y no comprenden proporciones esenciales de agentes disolventes orgánicos.

50 En el caso de la masa de revestimiento para la capa (A1) se trata preferentemente de una masa de revestimiento endurecible por radiación que contiene

(A1a) al menos un agente aglutinante endurecible por radiación, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en (met)acrilatos de uretano alifáticos, (met)acrilatos de uretano aromáticos y epoxi(met)acrilatos,

(A1b) al menos un diluyente reactivo, y

5 (A1c) de manera preferente al menos un pigmento de protección y/o inhibidor contra la corrosión.

En una forma de realización preferente la masa de revestimiento para la capa (A1) presenta un índice de acidez según DIN EN ISO 3682 (potenciométricamente) de al menos 20 mg KOH/g, de manera particularmente preferente de al menos 40 mg KOH/g. El índice de acidez es preferentemente de no más de 100 mg KOH/g, de manera particularmente preferente de no más de 80 mg KOH/g y de manera muy particularmente preferente de no más de 70 mg KOH/g.

10

Mediante este índice de acidez preferente puede mejorarse la adherencia de la capa (A1) sobre la superficie de metal ligero. En este caso es insignificante si el índice de acidez se debe al componente (A1a) y/o (A1b). Como grupos ácidos son preferentes en este caso grupos carboxilos, grupos de ácido fosfórico y grupos de ácido fosfónico, son preferentes grupos de ácido fosfórico o grupos carboxilos.

15 En otra forma de realización preferente la masa de revestimiento para la capa (A1) presenta una viscosidad a temperatura de aplicación según DIN EN ISO 3219 (sistema cono/placa, gradiente de velocidad 100 s^{-1}) de 60 a 1000 mPas, preferentemente de 100 a 300 mPas.

Es tarea de la capa (A1) transmitir adherencia de los revestimientos a un sustrato de metal ligero, garantizar protección contra la corrosión y mediante una elasticidad una protección contra grava.

20 La masa de revestimiento para la capa (A2) puede estar estructurada tal como la capa (A1), de manera preferente puede renunciarse sin embargo a un índice de acidez determinado, dado que una adherencia de la capa (A2) directamente sobre la superficie de metal ligero ya no es necesaria, sino solo una adherencia intermedia entre las capas (A1) y (A3) (cuando se aplica una 3. capa de imprimación).

25 De esta manera se trata en el caso de la masa de revestimiento para la capa (A2) preferentemente de una masa de revestimiento endurecible por radiación que contiene

(A2a) al menos un agente aglutinante seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilatos de uretano alifáticos, (met)acrilatos de uretano aromáticos y epoxi(met)acrilatos,

(A2b) al menos un diluyente reactivo, y

(A2c) de manera preferente al menos un pigmento de protección y/o inhibidor contra la corrosión.

30 Dado que las capas de la capa de imprimación (A) en una forma de realización preferente se aplican sobre la totalidad de la superficie de la llanta, es decir, tanto sobre el lado visible, como también sobre el interior, pero las capas (B) y (C) no obstante solo sobre el lado visible, la capa de imprimación representa sobre el lado interior de la llanta el único revestimiento.

35 Como consecuencia de ello, la capa (A2) o (A3) de la capa de imprimación (A) representa para el lado interior de las llantas la única capa de protección contra la influencia de por ejemplo, aceite, gasolina, líquido de freno o limpiador de llantas, y debería presentar una correspondiente resistencia a las sustancias químicas, como se fija habitualmente en la directriz 621-415 de la VDA (Verband der Automobilindustrie, asociación alemana de la industria automotriz).

De manera preferente la masa de revestimiento para la capa (A3) puede estar estructurada de la siguiente manera:

40 (A3a) al menos un agente aglutinante seleccionado del grupo consistente en (met)acrilatos epoxídicos, de poliéster o de uretano, y
(A3b) al menos un diluyente reactivo.

45 En una forma de realización preferente algunas o todas estas capas pueden endurecerse parcialmente tras la aplicación, de manera que la siguiente capa se aplica sobre la capa que se encuentra por debajo no endurecida por completo y de esta manera eventualmente algo pegajosa. Esto tiene la ventaja de que se mejora la adherencia entre las capas individuales.

Capa de base (B)

En la capa de base (B) como capa colorante hay al menos un pigmento y/o copos metálicos, que son responsables de la apariencia exterior.

En el caso de la masa de revestimiento para la capa de base puede tratarse en una forma de realización de la presente invención de una masa de revestimiento de un componente o de dos componentes, preferentemente masa de revestimiento de dos componentes, no endurecible por radiación, basada en agente disolvente o en agua, preferentemente basada en agua.

- 5 En otra forma de realización de la presente invención puede tratarse de una masa de revestimiento basada en agua endurecible por radiación.

De manera preferente se trata de una masa de revestimiento de dos componentes basada en agua.

- 10 Una característica relevante de la masa de revestimiento es un contenido de cuerpos sólidos de entre un 20 y un 80 % en peso, preferentemente 25 a 60 y de manera particularmente preferente 30 a 50 % en peso, referido a las partes no volátiles del agente aglutinante, pigmento y opcionalmente aditivos.

En una forma de realización preferente de la presente invención la correspondiente masa de revestimiento se seca esencialmente tras la aplicación, no siendo obligatoriamente necesario un endurecimiento, en particular un endurecimiento completo, pudiendo sin embargo llevarse a cabo.

- 15 Son masas de revestimiento de poliuretano de dos componentes basadas en agua preferentes, aquellas masas de revestimiento que contienen al menos un poliisocianato, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 2011/061314, página 5, línea 29 hasta la página 11, línea 21, y al menos un componente de polioli, como se describe por ejemplo en el documento WO 2011/061314, página 12, línea 14 hasta la página 17, línea 31, siendo esto de esta manera por referencia parte de la presente divulgación. La capacidad de emulsión en agua del componente de poliisocianato puede lograrse mediante la adición de agentes emulsionantes externos, es decir, de aquellos que
20 esencialmente no reaccionan con el componente de poliisocianato, o con agentes emulsionantes incorporados, es decir, compuestos que portan tanto grupos hidrófilos no iónicos, aniónicos o catiónicos, como también al menos un grupo reactivo con respecto a isocianato.

- 25 Los grupos no iónicos son a menudo éter de óxido de polialquileño, preferentemente éter de óxido de polietileno, los grupos aniónicos pueden ser por ejemplo grupos carboxilato, sulfonato, fosfonato o fosfato y grupos catiónicos pueden ser por ejemplo grupos amonio.

Las masas de revestimiento de un componente preferentes son acetobutiratos de celulosa, por ejemplo aquellos con media estadística de 0,5 a 2,1 de grupos acetilo y 2,3 a 0,6 grupos butirilo por unidad de glucosa, así como dispersiones de poliuretano.

- 30 Son concebibles, aunque menos preferentes, también masas de revestimiento de poliuretano de dos componentes basadas en agente disolvente, que contienen al menos un poliisocianato, como se describe por ejemplo en el documento WO 2011/061314, página 5, línea 29 hasta la página 11, línea 21, y al menos un componente de polioli, como se describe por ejemplo en el documento WO 2011/061314, página 12, línea 14 hasta la página 17, línea 31, siendo esto de esta manera por referencia parte de la presente divulgación.

- 35 De manera concebible, aunque menos preferente, la capa (B) puede estar estructurada a partir de una masa de revestimiento endurecible por radiación basada en agua, conteniendo

- 40 (B1) al menos un agente aglutinante endurecible por radiación emulsionable en agua, seleccionado preferentemente del grupo consistente en (met)acrilatos de uretano alifáticos y (met)acrilatos de poliéster,
(B2) al menos un diluyente reactivo,
(B3) al menos un pigmento y/o pigmento de efecto, así como
(B4) agua,

siendo la proporción de los compuestos (B1) hasta (B3) en la totalidad de los compuestos (B1) a (B3) del 20 al 80 % en peso.

- 45 La capacidad de emulsión en agua de los agentes aglutinantes puede lograrse mediante la adición de agentes emulsionantes externos, es decir, de aquellos que esencialmente no están incorporados en el agente aglutinante, o preferentemente con agentes emulsionantes incorporados, es decir, compuestos, los cuales están incorporados químicamente en el agente aglutinante y portan al menos un grupo hidrófilo no iónico, aniónico o catiónico.

Los grupos no iónicos son a menudo éter de óxido de polialquileño, preferentemente éter de óxido de polietileno, los grupos aniónicos pueden ser por ejemplo grupos carboxilato, sulfonato, fosfonato o fosfato y grupos catiónicos pueden ser por ejemplo grupos amonio.

Las masas de revestimiento que se han descrito pueden aplicarse una o varias veces sobre la capa (A) ya existente, debiendo secarse tras cada aplicación, de manera que se elimine el agente disolvente esencialmente de la aplicación. Son condiciones de secado típicas por ejemplo de 5 a 60 minutos, preferentemente de 5 a 45, de manera particularmente preferente de 10 a 30 y en particular de 10 a 20 minutos a una temperatura de 40 a 120, preferentemente de 50 a 100 y de manera particularmente preferente de 60 a 80 °C.

En este caso no es obligatoriamente necesario calentar la totalidad de la llanta a esta temperatura, puede ser suficiente también llevar a cabo el secado en un flujo de aire caliente o mediante radiadores de IR o NIR, denominándose como radiación de NIR en este caso radiación electromagnética en el intervalo de longitud de onda de 760 nm a 2,5 µm, preferentemente de 900 a 1500 nm.

Es concebible también un secado por refrigeración, lo cual tendría la ventaja de que el agente disolvente retirado podría condensarse al menos parcialmente, lo cual contribuiría a una reducción de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC).

Es importante que del agente disolvente contenido en la masa de revestimiento se elimine al menos un 75 % en peso mediante el proceso de secado, preferentemente al menos el 80, de manera particularmente preferente al menos el 85, de manera muy particularmente preferente al menos el 90 y en particular al menos el 95 % en peso.

Cuando durante el secado se produce ya un endurecimiento de la masa de revestimiento al menos parcialmente, entonces esto no es desventajoso, sino absolutamente deseado. No es sin embargo obligatoriamente necesario llevar a cabo un endurecimiento completo de las masas de revestimiento aplicadas.

En una forma de realización especial de la presente invención, la llanta revestida, tras secado y endurecimiento de la masa de revestimiento (B), pero antes de aplicarse la capa de barniz transparente (C), puede volver a tratarse mecánicamente, en cuanto que por el lado exterior (lado visible) de las llantas se elimina el revestimiento por ejemplo mediante torneado, lijado y/o pulido, y se libera el metal. Esta capa de metal brillante contrasta con el revestimiento pigmentado (B) y puede revestirse entonces en el siguiente paso directamente del barniz transparente (C).

Barniz transparente (C)

La capa de barniz transparente (C) se aplica solamente sobre el lado exterior/visible de las llantas.

La tarea del barniz transparente consiste en una combinación de las propiedades resistencia a las condiciones climáticas, resistencia a las sustancias químicas y resistencia a los arañazos.

En el procedimiento según la invención se trata también en el caso de la masa de revestimiento para esta capa completamente de una masa de revestimiento endurecible por radiación con grupos reactivos polimerizables radicalmente. Eventualmente la masa de revestimiento puede contener hasta un 10 % en peso de al menos un agente disolvente, cuando éste se requiere como agente auxiliar de expansión o como componente de reducción de la viscosidad.

Es tarea de esta capa de barniz transparente dar lugar a resistencia a las condiciones climáticas y a las sustancias químicas, así como resistencia a los arañazos.

En una forma de realización preferente de la presente invención la masa de revestimiento para la capa (C) contiene

(C1) al menos un agente aglutinante endurecible por radiación, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en (met)acrilatos de uretano alifáticos y (met)acrilatos de poliéster,

(C2) al menos un diluyente reactivo,

(C3) adicionalmente uno o varios aditivos típicos de pinturas, seleccionados del grupo consistente en agentes antioxidantes, activadores (aceleradores), agentes de carga, pigmentos, colorantes, agentes antiestáticos, agentes protectores contra la luz, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes activos en superficie, modificadores de la viscosidad, agentes plastificantes o agentes quelantes, seleccionados preferentemente del grupo consistente en agentes protectores contra la luz, agentes auxiliares de brillo y agentes auxiliares de expansión.

Las masas de revestimiento para la capa (C) presentan una densidad de doble enlace de grupos reactivos polimerizables radicalmente por masa de masa de revestimiento (referido a la suma de los componentes (C1) y (C2)) de al menos 1 mol/kg, preferentemente de al menos 1,5, de manera particularmente preferente de al menos 2, de manera muy particularmente preferente de al menos 2,5 y en particular de al menos 3 mol/kg. Normalmente es suficiente una densidad de doble enlace de no más de 8 mol/kg, preferentemente de no más de 7 y de manera particularmente preferente de no más de 6 mol/kg.

En una forma de realización preferente la masa de revestimiento para la capa (C) presenta una viscosidad a temperatura de aplicación según DIN EN ISO 3219 (sistema cono/placa, gradiente de velocidad 100 s^{-1}) de 60 a 1200 mPas, preferentemente de 100 a 300 mPas. Según esto la composición de componentes (C1) y (C2), así como opcionalmente agente disolvente como agente auxiliar de expansión (C3) de esta masa, se elige de tal manera que se alcanza esta viscosidad indicada.

Agente aglutinante

Los agentes aglutinantes endurecibles por radiación en las masas de revestimiento pueden estar seleccionados por ejemplo del grupo consistente en

- (met)acrilatos de poliéster
- (met)acrilatos de poliéter
- (met)acrilatos de uretano
- epoxi(met)acrilatos
- poli(acrilatos (met)acrilados
- (met)acrilatos de melamina o
- (met)acrilatos de carbonato.

Los (met)acrilatos de poliéster son los correspondientes ésteres de ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados, preferentemente de ácido (met)acrílico, de manera particularmente preferente de ácido acrílico con poliésterpolioles.

Los poliésterpolioles se conocen por ejemplo de Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, páginas 62 a 65. De manera preferente se usan poliésterpolioles, los cuales se obtienen mediante reacción de alcoholes bivalentes con ácidos carboxílicos bivalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes de bajo peso molecular o sus mezclas para la producción de los poliésterpolioles. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterociclos y eventualmente, por ejemplo, sustituidos o insaturados por átomos de halógeno. Como ejemplos para ello se mencionan: ácido oxálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido acelaico, ácido 1,4-ciclohexanocarboxílico o ácido tetrahidroftálico, ácido subérico, ácido acelaico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido maleico, ácidos grasos dímeros, cuyos isómeros y productos de hidrogenación, así como derivados esterificables, como anhídridos o dialquilésteres, por ejemplo, alquiléster C_1-C_4 , preferentemente metil-, etil- o n-butiléster, de los ácidos mencionados, se usan. Son preferentes ácidos dicarboxílicos de la fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, siendo y un número de 1 a 20, de manera preferente un número par de 2 a 20, de manera particularmente preferente ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico y ácido dodecanodicarboxílico.

Como alcoholes polivalentes se tienen en consideración para la producción de los poliésteroles 1,2-propanodiol, etilenglicol, 2,2-dimetiletan-1,2-diol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,4-dietiloctano-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, politetrahidrofurano con una masa molecular de entre 162 y 2000, poli-1,3-propanodiol con una masa molecular de entre 134 y 1178, poli-1,2-propanodiol con una masa molecular de entre 134 y 898, polietilenglicol con una masa molecular de entre 106 y 458, neopentilglicol, neopentilglicoléster del ácido hidroxipiválico, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3-o o 1,4-ciclohexanodiol, trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloleto, neopentilglicol, pentaeritritol, glicerina, dimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, diglicerol, trietol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomaltitol, que eventualmente pueden estar alcoxilados tal como se ha descrito arriba.

Son preferentes los alcoholes de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, siendo x un número de 1 a 20, de manera preferente un número par de 2 a 20. Son preferentes etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y 1,12-dodecanodiol. Es preferente también el neopentilglicol.

Se tienen en consideración además de ello también dioles de policarbonato, como pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de fosgeno con un excedente de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes estructurales para los poliésterpolioles.

Son adecuados también dioles de poliéster de base lactona, tratándose de homo o polímeros mixtos de lactonas, preferentemente de productos de acumulación que presentan grupos hidroxilos terminales, de lactonas, en moléculas de inicio difuncionales adecuadas. Como lactonas se tienen en consideración preferentemente aquellas que se derivan de compuestos de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, siendo z un número de 1 a 20 y pudiendo

estar sustituido un átomo H de una unidad de metileno por un radical alquilo de C₁ a C₄. Son ejemplos ϵ -caprolactona, β -propiolactona, gamma-butirolactona y/o metil- ϵ -caprolactona, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 6-hidroxi-2-naftóico o pivalolactona, así como sus mezclas. Componentes iniciadores apropiados son por ejemplo, los alcoholes bivalentes de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componente estructural para los poliesterpolioles. Son particularmente preferentes los correspondientes polímeros de ϵ -caprolactona. También se pueden emplear dioles de poliéster o dioles de poliéter inferiores como iniciadores para la preparación de los polímeros de lactona. En lugar de los polímeros de lactonas se pueden emplear también los correspondientes policondensados, equivalentes desde el punto de vista químico, de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

- 5
- 10 Los (met)acrilatos de poliéter son los correspondientes ésteres de ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados, preferentemente de ácido (met)acrílico, de manera particularmente preferente de ácido acrílico con polieteroles.

De manera preferente se trata en el caso de los polieteroles de polietilenglicol con una masa molecular de entre 106 y 2000, preferentemente de 106 a 1500, de manera particularmente preferente de 106 a 1000, poli-1,2-propanodiol con una masa molecular de entre 134 y 1178, poli-1,3-propanodiol con una masa molecular de entre 134 y 1178 y politetrahidrofuranodiol con un peso molecular M_n promedio en el intervalo de aproximadamente 500 a 4000, preferentemente de 600 a 3000, en particular de 750 a 2000.

- 15
- Los (met)acrilatos de uretano pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de poliisocianatos con (met)acrilatos de hidroxialquilo o hidroxialquilviniléteres y eventualmente agentes prolongadores de las cadenas, tales como los dioles, los polioles, las diaminas, las poliaminas o los ditioles o los politioles.
- 20

Los (met)acrilatos de uretano a modo de ejemplo contienen como componentes estructurales esencialmente:

- (a) al menos un di o poliisocianato alifático orgánico, aromático o cicloalifático,
- (b) al menos un compuesto con al menos un grupo reactivo con respecto a isocianato y al menos un grupo insaturado polimerizable radicalmente,
- (c) eventualmente al menos un compuesto con al menos dos grupos reactivos con respecto a isocianato.

- 25
- Como componente (a) se tienen en consideración por ejemplo, di y poliisocianatos alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos con una funcionalidad NCO de al menos 1,8, preferentemente de 1,8 a 5 y de manera particularmente preferente de 2 a 4, así como sus isocianuratos, biurets, alofanatos y uretdionas.

- 30 En el caso de los diisocianatos se trata preferentemente de isocianatos con 4 a 20 átomos de C. Son ejemplos de diisocianatos habituales los diisocianatos alifáticos como el diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (1,6-diisocianatohexano), diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de tetradecametileno, derivados del diisocianato de lisina, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de trimetilhexano o diisocianato de tetrametilhexano, diisocianatos cicloalifáticos como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (diisocianato de isoforona), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4-, o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, así como mezclas de isómeros de 3 (o 4), 8 (o 9)-bis(isocianatometil)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, así como diisocianatos aromáticos como 2,4- o 2,6-toluenodiisocianato y sus mezclas de isómeros, m- o p-xililenodiisocianato, 2,4'- o 4,4'-diisocianato-difenilmetano y sus mezclas de isómeros, 1,3- o 1,4-fenilen-diisocianato, 1-cloro-2,4-fenilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, difenilen-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetilfenil, 3-metil-difenil-metano-4,4'-diisocianato, diisocianato de tetrametilxilileno, 1,4-diisocianato-benceno o difeniléter-4,4'-diisocianato.
- 35
- 40

Pueden presentarse también mezclas de los diisocianatos mencionados.

Son preferentes diisocianato de hexametileno, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, diisocianato de isoforona y di(isocianatociclohexil)metano.

- 45 En dependencia de si el diisocianato en el cual se basa el poliisocianato es aromático o no aromático, se denomina el (met)acrilato de uretano obtenido como un (met)acrilato de uretano aromático o un (met)acrilato de uretano alifático.

- Como poliisocianatos se tienen en consideración poliisocianatos que presentan grupos isocianurato, diisocianatos de uretdiona, poliisocianatos que presentan grupos biuret, poliisocianatos que presentan grupos uretano o alofanato, poliisocianatos que comprenden grupos oxadiazintriona, poliisocianatos modificados por uretonimina de
- 50

diisocianatos de alquileo C₄-C₂₀ lineales o ramificados, diisocianatos cicloalifáticos con en total 6 a 20 átomos de C o diisocianatos aromáticos con en total de 8 a 20 átomos de C, o sus mezclas.

Los di y poliisocianatos que pueden usarse tienen preferentemente un contenido de grupos isocianato (calculado como NCO, peso molecular = 42) de 10 a 60 % en peso, referido a (la mezcla de) di y poliisocianato, preferentemente de 15 a 60 % en peso y de manera muy particularmente preferente de 20 a 55 % en peso.

Son preferentes di y poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo los diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos que se han mencionado anteriormente, o sus mezclas.

Son preferentes además de ello

1. poliisocianatos que presentan grupos isocianurato de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Son particularmente preferentes en este caso isocianato-isocianuratos alifáticos y/o cicloalifáticos y en particular aquellos basados en diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona. En el caso de los isocianuratos presentes en este caso se trata en particular de tris-isocianatoalquilo- o tris-isocianatocicloalquilo-isocianuratos, que representan trimeros cíclicos de los diisocianatos, o de mezclas con sus homólogos más altos, que presentan más de un anillo isocianúrico. Los isocianato-isocianuratos tienen en general un contenido de NCO de 10 a 30 % en peso, en particular de 15 a 25 % en peso y una funcionalidad NCO media de 3 a 4,5.

2. Diisocianatos de uretdiona con grupos isocianato enlazados aromáticamente, alifáticamente y/o cicloalifáticamente, preferentemente enlazados alifáticamente y/o cicloalifáticamente y en particular los derivados de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona. En el caso de los diisocianatos de uretdiona se trata de productos de dimerización cíclicos de diisocianatos. Los diisocianatos de uretdiona pueden usarse en las preparaciones como componente único o mezclados con otros poliisocianatos, en particular los mencionados en 1).

3. Poliisocianatos que presentan grupos biuret con grupos isocianato enlazados aromáticamente, cicloalifáticamente o alifáticamente, de manera preferente cicloalifática o alifáticamente, en particular tris(6-isocianatohexil)biuret o sus mezclas con sus homólogos más elevados. Estos poliisocianatos que presentan grupos biuret presentan en general un contenido NCO de 18 a 22 % en peso y una funcionalidad NCO media de 3 a 4,5.

4. Poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato con grupos isocianato enlazados aromáticamente, alifáticamente o cicloalifáticamente, de manera preferente alifática o cicloalifáticamente, como pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de cantidades excedentes de diisocianato de hexametileno o de diisocianato de isoforona con alcoholes polivalentes, como por ejemplo, trimetilolpropano, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, glicerina, 1,2-dihidroxiopropano o sus mezclas. Estos poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato tienen en general un contenido NCO de 12 a 20 % en peso y una funcionalidad NCO media de 1,8 a 3.

5. Poliisocianatos con contenido de grupos oxadiazintrona, preferentemente derivados de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona. Estos poliisocianatos con contenido de grupos oxadiazintrona pueden prepararse a partir de diisocianato y dióxido de carbono.

6. Poliisocianatos modificados por uretonimina.

Los poliisocianatos 1) hasta 6) pueden usarse como mezcla, eventualmente también como mezcla con diisocianatos.

Como componente (b) se tienen en consideración compuestos, los cuales portan al menos un grupo reactivo con respecto a isocianato y al menos un grupo polimerizable radicalmente.

Los grupos reactivos con respecto a isocianato pueden ser por ejemplo -OH, -SH, -NH₂ y -NHR¹, significando R¹ hidrógeno o un grupo alquilo con contenido de 1 hasta 4 átomos de carbono, como por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o terc-butilo.

Los componentes (b) pueden ser por ejemplo, monoéster de ácidos carboxílicos α,β-insaturados, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido acrilamidoglicólico, ácido metacrilamidoglicólico o éter de vinilo con di o polioles, que presentan de manera preferente 2 a 20 átomos de C y al menos dos grupos hidróxilos, como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,1-dimetil-1,2-etandiol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 2-etil-1,4-butanodiol, 1,4-dimetilolciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, glicerina, trimetiletoletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, eritritol, sorbitol, politetrahidrofurano con un peso molecular de

entre 162 y 2000, poli-1,3-propanodiol con un peso molecular de entre 134 y 400 o polietilenglicol con un peso molecular de entre 238 y 458. Pueden usarse además de ello también ésteres o amidas del ácido (met)acrílico con aminoalcoholes, por ejemplo, 2-aminoetanol, 2-(metilamino)etanol, 3-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol o 2-(2-aminoetoxi)etanol, 2-mercaptoetanol o poliaminoalcanos, como etilendiamina o dietilentriammina o ácido acético de vinilo.

Son adecuados también poliéter- o poliesteres insaturados o polioles de poliácido con una funcionalidad -OH media de 2 a 10.

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

Se usan de manera preferente 2-hidroxietil(met)acrilato, 2- o 3-hidroxipropil(met)-acrilato, 1,4-butanodiolmono(met)acrilato, neopentilglicolmono(met)acrilato, 1,5-pentanodiolmono(met)acrilato, 1,6-hexanodiolmono(met)acrilato, glicerolmono- y di(met)acrilato, trimetilolpropanomono- y di(met)acrilato, pentaeritrolmono-, -di- y -tri(met)acrilato, así como 4-hidroxibutylviniléter, 2-aminoetil(met)acrilato, 2-aminopropil(met)acrilato, 3-amino-propil(met)acrilato, 4-aminobutil(met)acrilato, 6-aminohexil(met)acrilato, 2-tioetil(met)-acrilato, 2-aminoetil(met)acrilamida, 2-aminopropil(met)acrilamida, 3-aminopropil(met)-acrilamida, 2-hidroxietil(met)acrilamida, 2-hidroxipropil(met)acrilamida o 3-hidroxipropil(met)acrilamida. Son particularmente preferentes 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 2- o 3-hidroxipropilacrilato, 1,4-butanodiolmonoacrilato y 3-(acrililoilo)-2-hidroxipropilmetacrilato.

Como componente (c) se tienen en consideración compuestos, los cuales presentan dos grupos reactivos con respecto a isocianato, por ejemplo -OH, -SH, -NH₂ y -NHR², significando R² en este caso independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o terc-butilo.

Éstos son por ejemplo dioles o polioles, como dioles de hidrocarburos que presentan de 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,1-dimetiletano-1,2-diol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, bis-(4-hidroxiciclohexano) isopropilideno, tetrametilciclobutanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, ciclooctanodiol, norbornanodiol, pinanodiol, decalinodiol, etc., cuyos ésteres con ácidos dicarboxílicos de cadena corta, como ácido adipico, ácido ciclohexanocarboxílico, cuyos carbonatos, preparados mediante reacción de los dioles con fosgeno o mediante esterificación con carbonatos de dialquilo o diarilo, o diaminas alifáticas, como metilen-, e isopropiliden-bis-(ciclohexilamina), piperazina, 1,2-, 1,3- o 1,4-diaminociclohexano, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexano-bis-(metilamina), etc., ditioles o alcoholes polifuncionales, aminoalcoholes secundarios o primarios, como etanolamina, dietanolamina, monopropanolamina, dipropanolamina, etc., o tioalcoholes, como tioetilenglicol.

Son concebibles también dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,2- y 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 2-etil-1,4-butanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-dimetilciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propano, glicerina, trimetiletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, dipentaeritritol, ditrimetilolpropano, eritritol y sorbitol, 2-aminoetanol, 3-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol o 2-(2-aminoetox)etanol, bisfenol A, o butanotriol.

Son adecuados también poliéter- o poliesteres insaturados o polioles de poliácido con una funcionalidad -OH media de 2 a 10, así como poliaminas, como por ejemplo polietilenimina o polímeros con grupos amino libres de por ejemplo, poli-N-vinilformamida.

Son particularmente adecuados en este caso los dioles cicloalifáticos, como por ejemplo, bis-(4-hidroxiciclohexano) isopropilideno, tetrametilciclobutanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, ciclooctanodiol o norbornanodiol.

Los (met)acrilatos de uretano que pueden usarse a modo de ejemplo se obtienen mediante reacción de los componentes (a), (b) y (c) entre sí.

En este caso la composición molar (a):(b):(c) por cada 3 moles de grupos isocianato reactivos en (a) es normalmente la siguiente:

(b) de 0,5 - 3,0, preferentemente de 0,8 - 2,5, de manera particularmente preferente de 1,0 - 2,2 y en particular de 1,4 - 1,8 moles con respecto a grupos isocianato reactivos,

(c) de 0 - 2,0, preferentemente de 0,1 - 1,8, de manera particularmente preferente de 0,5 - 1,5 y en particular de 0,8 - 1,3 moles de grupos reactivos con respecto a isocianato.

La formación del aducto a partir de compuesto con contenido de grupos isocianato y el compuesto, el cual contiene grupos reactivos con respecto a grupos isocianato, se produce normalmente mediante la mezcla de los componentes en orden cualquiera, eventualmente a temperatura elevada.

- 5 De manera preferente se añade en este caso el compuesto, el cual contiene grupos reactivos con respecto a grupos isocianato, al compuesto con contenido de grupos isocianato, preferentemente en varios pasos.

De manera particularmente preferente se dispone el compuesto con contenido de grupos isocianato, y se añaden los compuestos, los cuales contienen los grupos reactivos con respecto a isocianato. En particular se dispone el compuesto con contenido de grupos isocianato (a) y tras ello se añade (b). Con posterioridad pueden añadirse eventualmente otros componentes deseados.

- 10 Normalmente se lleva a cabo la reacción a temperaturas de entre 5 y 100 °C, preferentemente de entre 20 a 90 °C y de manera particularmente preferente de entre 40 y 80 °C y en particular de entre 60 y 80 °C.

De manera preferente se trabaja en este caso en condiciones anhidras. Anhidro significa en este caso que el contenido de agua en el sistema de reacción no es de más del 5 % en peso, preferentemente de no más del 3 % en peso y de manera particularmente preferente de no más del 1 % en peso.

- 15 Para hacer retroceder una polimerización de los enlaces dobles con capacidad de polimerización, se trabaja de manera preferente en un gas con contenido de oxígeno, de manera particularmente preferente aire o mezclas de aire y nitrógeno.

- 20 Como gas con contenido de oxígeno pueden usarse preferentemente aire o una mezcla de oxígeno o aire y un gas inerte en condiciones de uso. Como gas inerte pueden usarse nitrógeno, helio, argón, monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor de agua, hidrocarburos de bajo peso molecular o sus mezclas.

El contenido de oxígeno del gas con contenido de oxígeno puede estar por ejemplo entre 0,1 y 22 % en volumen, preferentemente de 0,5 a 20, de manera particularmente preferente de 1 a 15, de manera muy particularmente preferente de 2 a 10 y en particular de 4 a 10 % en volumen. Naturalmente pueden usarse, en caso de desearse, también contenidos de oxígeno más altos.

- 25 La reacción puede llevarse a cabo también en presencia de un solvente, por ejemplo, acetona, isobutilmetilcetona, tolueno, xileno, acetato de butilo o acetato de etoxietilo. Preferentemente se lleva a cabo la reacción sin embargo en ausencia de un solvente.

- 30 Los (met)acrilatos de uretano tienen preferentemente un peso molecular M_n promedio de al menos 500 y preferentemente de al menos 1000 g/mol. Normalmente presentan un peso molecular M_n promedio de hasta 20 000, de manera particularmente preferente de hasta 10 000 y de manera muy particularmente preferente de hasta 4000 g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano y poliestireno como estándar).

Los (met)acrilatos de uretano tienen preferentemente un contenido de 1 a 5, de manera particularmente preferente de 2 a 4 moles de grupos (met)acrilato por 1000 g de (met)acrilato de uretano.

- 35 Los éteres de vinilo de uretano tienen preferentemente un contenido de 1 a 5, de manera particularmente preferente de 2 a 4 moles de grupos de éter de vinilo por 1000 g de éter de vinilo de uretano.

Los epoxi(met)acrilatos pueden obtenerse mediante reacción de epóxidos con ácido (met)acrílico. Como epóxidos se tienen en consideración por ejemplo, olefinas epoxídicas, éteres de glicidilo aromáticos o éteres de glicidilo alifáticos, son preferentes aquellos de éteres de glicidilo aromáticos o alifáticos.

- 40 Las olefinas epoxídicas pueden ser por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de isobutileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2-buteno, viniloxirano, óxido de estireno o epiclorhidrina, son preferentes óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de isobutileno, viniloxirano, óxido de estireno o epiclorhidrina, particularmente preferentes óxido de etileno, óxido de propileno o epiclorhidrina y de manera muy particularmente preferentes óxido de etileno y epiclorhidrina. Son éteres de glicidilo aromáticos por ejemplo, diglicidiléter de bisfenol-A, diglicidiléter de bisfenol-F, diglicidiléter de bisfenol-B, diglicidiléter de bisfenol-S, diglicidiléter de hidroquinona, productos de alquilación de fenol/diciclopentanodieno, por ejemplo, 2,5-bis[(2,3-epoxipropoxi)fenil]octahidro-4,7-metano-5H-indeno) (N.º CAS [13446-85-0]), isómeros tris[4-(2,3-epoxipropoxi)fenil]metano) N.º CAS [66072-39-7]), novolacas epoxídicas basadas en fenol (N.º CAS [9003-35-4]) y novolacas epoxídicas basadas en cresol (N.º CAS [37382-79-9]).

- 50 Los éteres de glicidilo alifáticos son por ejemplo 1,4-butanodioldiglicidiléter, 1,6-hexanodioldiglicidiléter, triglicidiléter de trimetilolpropano, tetraglicidiléter de pentaeritritol, 1,1,2,2-tetraquis[4-(2,3-epoxipropoxi)fenil]etano (N.º CAS [27043-

37-4)], diglicidiléter de polipropilenglicol (α,ω -bis(2,3-epoxipropoxi)poli(oxipropileno) (N.º CAS [16096-30-3]) y de bisfenol-A hidrogenado (2,2-bis[4-(2,3-epoxipropoxi)ciclohexil]propano, N.º CAS [13410-58-7]).

- 5 Los epoxi(met)acrilatos y éteres vinílicos tienen preferentemente un peso molecular M_n medio de 200 a 20000, de manera particularmente preferente de 200 a 10000 g/mol y de manera muy particularmente preferente de 250 a 3000 g/mol; el contenido de grupos (met)acrílicos o éter vinílicos es de preferentemente 1 a 5, de manera particularmente preferente de 2 a 4 por 1000 g de epoxi(met)acrilato o éter vinílico epoxi (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno y tetrahidrofurano como agente eluyente).

- 10 Los poliácrilatos (met)acrilados son los correspondientes ésteres de ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados, preferentemente de ácido (met)acrílico, de manera particularmente preferente de ácido acrílico con polioles de poliácrilato.

Este tipo de polioles de poliácrilato presentan preferentemente un peso molecular M_n de al menos 1000, de manera particularmente preferente de al menos 2000 y de manera muy particularmente preferente de al menos 5000 g/mol. El peso molecular M_n puede ser por ejemplo de hasta 200.000, preferentemente de hasta 100.000, de manera particularmente preferente de hasta 80.000 y de manera muy particularmente preferente de hasta 50.000 g/mol.

- 15 Los valores de OH preferentes de los polioles de poliácrilato, medido según DIN 53240-2, son 15-250 mg KOH/g, preferentemente 80-160 mg KOH/g.

Adicionalmente los polioles de poliácrilato pueden presentar un índice de acidez según DIN EN ISO 3682 de hasta 200 mg KOH/g, preferentemente de hasta 150 y de manera particularmente preferente de hasta 100 mg KOH/g.

- 20 En el caso de los polioles de poliácrilato se trata de copolímeros de al menos un éster de ácido (met)acrílico con al menos un enlace con al menos un, de manera preferente exactamente un grupo hidróxilo y al menos un, de manera preferente exactamente un grupo (met)acrilato.

- 25 Éstos últimos pueden ser por ejemplo monoésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados, como ácido acrílico, ácido metacrílico (denominado en esta publicación de forma abreviada como "(met)acrilatos"), con di o polioles, los cuales presentan de manera preferente de 2 a 20 átomos de C y al menos dos grupos hidróxilos, como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,1-dimetil-1,2-etandiol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, neopentilglicoléster del ácido hidroxipiválico, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 2-etil-1,4-butanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,4-dietiloctano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)-ciclohexano, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, diglicerol, trietol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomaltitol, politetrahidrofurano con un peso molecular de entre 162 y 4500, preferentemente de 250 a 2000, poli-1,3-propanodiol o polipropilenglicol con un peso molecular de entre 134 y 2000 o polietilenglicol con un peso molecular de entre 238 y 2000.

- 35 Son preferentes 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 2- o 3-hidroxipropilacrilato, 1,4-butanodiolmonoacrilato o 3-(acrilóiloxi)-2-hidroxipropilacrilato y particularmente preferentes 2-hidroxietilacrilato y/o 2-hidroxietilmetacrilato.

- 40 Los monómeros que portan grupos hidroxilos se usan en la copolimerización mezclados con otros monómeros polimerizables, preferentemente polimerizables radicalmente, de manera preferente aquellos, los cuales consisten en más del 50 % en peso en alquil(met)acrilato de C_1 - C_{20} , preferentemente C_1 a C_4 , ácido (met)acrílico, vinilaromatos con hasta 20 átomos de C, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, haluros de vinilo, hidrocarburos no aromáticos con de 4 a 8 átomos de C y 1 o 2 enlaces dobles, nitrilos insaturados y sus mezclas. Son particularmente preferentes los polímeros que consisten en más del 60 % en peso en alquil(met)acrilatos de C_1 - C_{10} , estireno, vinilimidazol o sus mezclas.

- 45 Además de ello los polímeros pueden contener monómeros hidroxifuncionales en correspondencia con el contenido de grupos hidróxilos anteriores y eventualmente monómeros adicionales, por ejemplo, éster epoxídico de glicidilo del ácido (met)acrílico, ácidos insaturados etilénicamente, en particular ácidos carboxílicos, anhídridos de ácidos o amidas de ácidos.

- 50 Son ejemplos de resinas de melamina insaturadas etilénicamente adecuadas los productos de reacción de productos de condensación de melamina/formaldehído con compuestos etilénicamente insaturados con contenido de grupos OH, anhídridos de ácido dicarboxílico etilénicamente insaturados o con las amidas de ácidos monocarboxílicos insaturados etilénicamente. Son productos de condensación de melamina/formaldehído adecuados en particular la hexametilmelamina (HMM) y la hexametoximetilmelamina (HMMM). Los compuestos con contenido de OH adecuados comprenden por ejemplo los hidroxialquilésteres de ácidos carboxílicos insaturados

etilénicamente, en particular del ácido acrílico y del ácido metacrílico. Se tienen en consideración además de ello para la reacción con HMM alcoholes insaturados etilénicamente, como alcohol alílico o alcohol crotilico, o anhídridos de ácido dicarboxílico insaturados etilénicamente, como anhídrido de ácido maleico. Además de ello tanto HMM, como también HMMM pueden modificarse con las amidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, por ejemplo, amida de ácido acrílico o amida de ácido metacrílico, dando lugar a resinas de melamina etilénicamente insaturadas. Este tipo de resinas de melamina son conocidas por el experto y se describen por ejemplo en P.K.T. Oldring, p. 208 a p. 214, así como en el documento EP-A 464 466 y en el documento DE-A 25 50 740, a los cuales se remite de esta manera en lo referente a detalles adicionales.

Los (met)acrilatos de carbonato pueden obtenerse igualmente con diferentes funcionalidades.

- 10 El peso molecular M_n promedio de los (met)acrilatos de carbonato es preferentemente inferior a 3000 g/mol, de manera particularmente preferente inferior a 1500 g/mol, de manera particularmente preferente inferior a 800 g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como estándar, agente disolvente tetrahidrofurano).

- 15 Los (met)acrilatos de carbonato pueden obtenerse de manera sencilla mediante esterificación de ésteres de ácido carbónico con alcoholes polivalentes, preferentemente bivalentes (dioles, por ejemplo, hexanodiol) y posterior esterificación de los grupos OH libres con ácido (met)acrílico o también esterificación con ésteres de ácido (met)acrílico, como se describe por ejemplo en el documento EP-A 92 269. Pueden obtenerse también mediante reacción de fosgeno, derivados de urea con alcoholes polivalentes, por ejemplo, bivalentes.

- 20 De manera análoga pueden obtenerse también carbonatos de éter de vinilo, en cuanto que se hace reaccionar un hidroxialquilviniléter con ésteres de ácido carbónico, así como eventualmente alcoholes bivalentes.

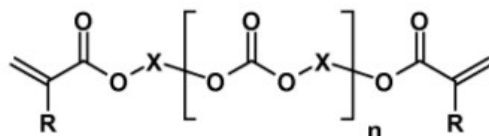
Son concebibles también (met)acrilatos o viniléteres de polioles de policarbonato, como el producto de reacción de uno de los mencionados di o polioles y un éster de ácido carbónico, así como un (met)acrilato o viniléter con grupos hidroxilos.

- 25 Son ésteres de ácido carbónico adecuados por ejemplo carbonato de etileno, o de 1,2- o 1,3-propileno, dimetiléter de ácido carbónico, dietiléter de ácido carbónico o dibutiléter de ácido carbónico.

Son (met)acrilatos con contenido de grupos hidróxilos adecuados por ejemplo, 2-hidroxietil-(met)acrilato, 2- o 3-hidroxipropil(met)acrilato, 1,4-butanediolmono(met)acrilato, neopentilglicolmono(met)acrilato, glicerínmono- y di(met)acrilato, trimetilolpropanomono- y di(met)acrilato, así como pentaeritritolmono-, -di- y -tri(met)acrilato.

- 30 Son viniléteres con contenido de grupos hidróxilos adecuados por ejemplo, 2-hidroxietilviniléter y 4-hidroxibutilviniléter.

Son (met)acrilatos de carbonato particularmente preferentes aquellos de la fórmula:



representando R, H o CH_3 , X un grupo alquileo de C_2 - C_{18} y n un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 3.

- 35 R representa preferentemente H y X representa preferentemente alquileo de C_2 - C_{10} , por ejemplo 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno o 1,6-hexileno, de manera particularmente preferente alquileo de C_4 a C_8 . De manera muy particularmente preferente x representa alquileo de C_6 .

De manera preferente se trata en el caso de los (met)acrilatos de carbonato de (met)acrilatos de carbonato alifáticos.

Diluyentes reactivos

- 40 Como diluyentes reactivos se denominan en el marco de la presente publicación aquellos compuestos con normalmente de uno a cuatro grupos reactivos polimerizables radicalmente, los cuales presentan a 23 °C una viscosidad según DIN EN ISO 3219 (sistema cono/placa, gradiente de velocidad 100 s^{-1}) de por debajo de 150 mPas.

De manera preferente los diluyentes reactivos están seleccionados según la presente publicación del grupo consistente en ésteres de ácido (met)acrílico multifuncionales y ésteres de ácido (met)acrílico monofuncionales, de manera particularmente preferente entre estos ésteres de ácido (met)acrílico, aquellos con un peso molecular de hasta 350 g/mol.

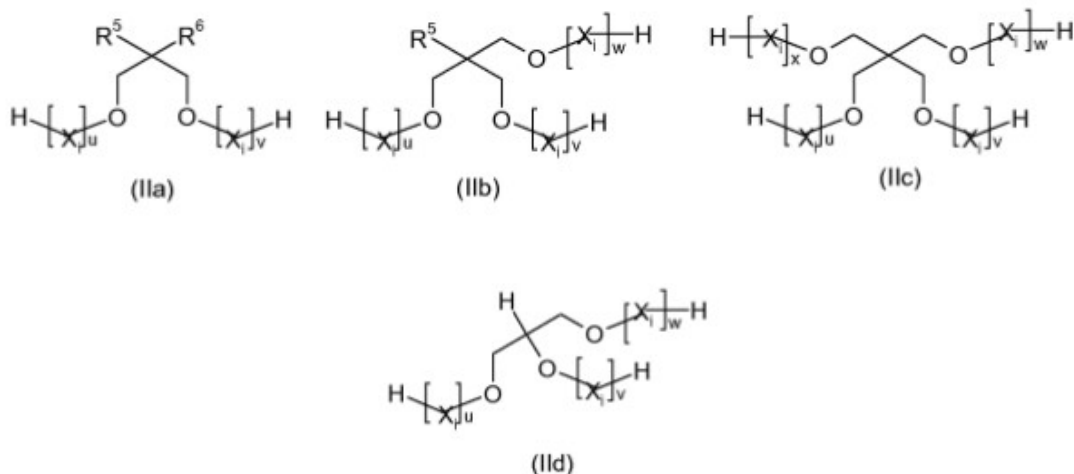
- 5 Los ésteres de ácido (met)acrílico multifuncionales pueden ser por ejemplo ésteres de ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados, preferentemente de ácido (met)acrílico, de manera particularmente preferente de ácido acrílico con correspondientemente al menos polialcoholes bivalentes.

Este tipo de polialcoholes con por ejemplo polioles al menos bivalentes, poliéter o poliesteres o polioles de poliácido con una funcionalidad OH media de al menos 2, preferentemente 3 a 10.

- 10 Son ejemplos de compuestos polimerizables multifuncionales, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propanodiol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de 1,5-pentanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,8-octanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, diacrilato de 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol.

- 15 Otros ejemplos de compuestos polimerizables multifuncionales son triacrilato de trimetilpropano, penta o hexaacrilato de ditrimetilpropano, acrilato de pentaeritritol o tetraacrilato, di o triacrilato de glicerina, así como di y poliácridatos de alcohol de azúcar, como por ejemplo, sorbitol, manitol, diglicerol, trietol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomaltitol.

Otros ejemplos son (met)acrilatos de compuestos de las fórmulas (IIa) hasta (IId),



20

representando

R^5 y R^6 independientemente entre sí hidrógeno o eventualmente alquilo de $C_1 - C_{18}$ sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos,

- 25 u, v, w, x independientemente entre sí respectivamente un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5 y de manera particularmente preferente de 1 a 3, y

pudiendo estar elegido cada X_i , $i = 1$ a u, 1 a v, 1 a w y 1 a x de manera independiente entre sí del grupo $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ y $-CHPh-CH_2-O-$, preferentemente del grupo $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, y de manera particularmente preferente $-CH_2-CH_2-O-$, representando Ph, fenilo y Vin, vinilo.

- 30 En este caso significan eventualmente alquilo de $C_1 - C_{18}$ sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, heptadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, preferentemente metilo, etilo o n-propilo, de manera muy particularmente preferente metilo o etilo.

De manera preferente se trata en este caso de (met)acrilatos de neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano o pentaeritritol etoxilado de una a veinte veces y de manera particularmente preferente de tres a treinta veces, propoxilado o mezclado etoxilado y propoxilado y en particular únicamente etoxilado.

5 Los compuestos multifuncionales preferentes que pueden ser polimerizados son diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propanodiol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol y triacrilato de trimetilolpropano alcoxilado de una a veinte veces, de manera particularmente preferente etoxilado.

10 Son compuestos multifuncionales muy particularmente preferentes que pueden ser polimerizados diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado de una a veinte veces.

Son ésteres de ácido metacrílico monofuncionales aquellos con exactamente un grupo de ácido (met)acrílico. Son ejemplos de ello (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de cicloalquilo y (met)acrilatos de compuestos heterocíclicos.

15 Son ejemplos de (met)acrilato de alquilo ésteres del ácido (met)acrílico con alcoholes, los cuales presentan de 1 a 20 átomos de C, preferentemente (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₂₀, seleccionados de manera particularmente preferente del grupo consistente en éster de metilo de ácido (met)acrílico, éster de etilo de ácido (met)acrílico, éster de n-butilo de ácido (met)acrílico y éster de 2-etilhexilo de ácido (met)acrílico.

Los alcoholes pueden estar también sustituidos, como es el caso por ejemplo de etiléster del ácido acrílico-2-fenoxi o etiléster del ácido acrílico-2-((2'-etoxi)-etoxi).

20 Son ejemplos de (met)acrilatos de cicloalquilo ésteres del ácido (met)acrílico con cicloalcanoles o bicicloalcanoles, presentando el cicloalcohol o bicicloalcohol de 3 a 20 átomos de carbono, preferentemente 5 a 10 átomos de carbono y pudiendo estar sustituido eventualmente con alquilo de C₁ a C₄.

25 Son ejemplos de cicloalcohol y bicicloalcohol, ciclopentanol, ciclohexanol, ciclooctanol, ciclododecanol, 4-metilciclohexanol, 4-isopropilciclohexanol, 4-terc-butilciclohexanol (preferentemente configuración cis), alcohol de dihidrodiciclopentadienilo, isoborneol y alcohol de norbonilo. Son preferentes isoborneol, ciclohexanol y 4-terc-butilciclohexanol.

Los (met)acrilatos de compuestos heterocíclicos son ésteres monofuncionales de ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados, preferentemente de ácido acrílico o ácido metacrílico, con un alcohol monofuncional, el cual presenta al menos un heterociclo saturado de 5 o 6 eslabones con uno o dos átomos de oxígeno en el anillo como elemento estructural.

30 Se encuentran ejemplos para esto en el documento WO 2010/121978 A1, página 12, líneas 12 37, lo cual es de esta manera mediante referencia parte de la presente divulgación.

Son (met)acrilatos preferentes de compuestos heterocíclicos monoformalacrilato de trimetilolpropano, monoformalacrilato de glicerina, acrilato de 4-tetrahidropiranilo, metilacrilato de 2-tetrahidropiranilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo y mezclas de estos.

35 Aplicación

40 El revestimiento de las llantas de metal ligero de las masas de revestimiento descritas se produce mediante procedimientos habituales conocidos por el experto, aplicándose una masa de revestimiento o una formulación de pintura que la contiene, sobre el sustrato a revestir con el grosor deseado y opcionalmente se seca y/u opcionalmente se endurece parcialmente o por completo. Este proceso puede repetirse en caso de desearse una o múltiples veces. La aplicación sobre el sustrato puede producirse de manera conocida, por ejemplo mediante inmersión, inyección, mediante espátula, mediante rascador, mediante cepillos, cilindros, rodillos, vertido, laminado, inyección posterior o coextrusión, de manera preferente mediante inmersión o inyección, de manera particularmente preferente mediante inyección.

45 Los agentes de revestimiento pueden aplicarse según diferentes procedimientos de inyección, como por ejemplo, procedimientos de inyección mediante aire a presión, sin aire o electrostáticos una o múltiples veces.

El grosor de revestimiento se encuentra normalmente en un intervalo de 3 a 1000 g/m² y preferentemente de 10 a 200 g/m².

La aplicación, el secado y el endurecimiento de los revestimientos se producen en general en condiciones de temperatura normales, es decir, sin calentamiento del revestimiento, pero puede aplicarse también a temperatura elevada (véase el siguiente párrafo). Las masas de revestimiento pueden usarse no obstante también para la preparación de revestimientos, los cuales tras aplicación a temperatura elevada, por ejemplo, a 40 – 250 °C, preferentemente 40 – 150 °C y en particular a 40 a 100 °C, se secan y se endurecen. Esto está limitado por la estabilidad térmica del sustrato.

Una forma de realización preferente la representa la aplicación de la masa de revestimiento a una temperatura elevada, por ejemplo, 30 a 80, preferentemente 40 a 60 °C, presentando el sustrato una temperatura más baja. Esto tiene la ventaja de que la masa de revestimiento mediante la temperatura más elevada durante la aplicación presenta una viscosidad más baja y mediante el enfriamiento sobre el sustrato se mejoran las propiedades de permanencia (tendencia a escurrir reducida).

Endurecimiento

El endurecimiento por radiación se produce con luz de alto contenido energético, por ejemplo, luz UV o haces de electrones, preferentemente luz UV. El endurecimiento por radiación puede producirse a temperaturas altas. Puede ser razonable en este caso por ejemplo una temperatura por encima del T_g del agente aglutinante endurecible mediante radiación.

Endurecimiento por radiación significa en este caso la polimerización radical de compuestos polimerizables como consecuencia de una radiación electromagnética y/o corpuscular, preferentemente luz UV en el intervalo de longitud de onda de $\lambda = 200$ a 700 nm y/o radiación de electrones en el intervalo de 150 a 300 keV y de manera particularmente preferente con una dosis de radiación de al menos 80, preferentemente de 80 a 3000 mJ/cm².

El secado y el endurecimiento de los revestimientos se producen en general en condiciones de temperatura normales, es decir, sin calentamiento del revestimiento. Las masas de revestimiento pueden usarse no obstante también para la producción de revestimientos, los cuales tras la aplicación a temperatura elevada, por ejemplo, a 40 – 150 °C, preferentemente 40 – 100 °C y en particular a de 40 a 80 °C, se secan y se endurecen.

Se divulga además de ello un procedimiento para revestir sustratos, en cuyo caso se mezclan las masas de revestimiento descritas, o fórmulas de laca que las contienen, eventualmente con resinas endurecibles térmicamente, se aplican sobre el sustrato, se secan, y a continuación, se endurecen con haces de electrones o exposición a luz UV en atmósfera con contenido de oxígeno o preferentemente en gas inerte, eventualmente a temperaturas hasta la altura de la temperatura de secado.

Eventualmente puede llevarse a cabo, cuando se aplican varias capas del medio de revestimiento unas sobre las otras, un secado y/o endurecimiento por radiación tras cada proceso de revestimiento.

Como fuentes de radiación para el endurecimiento por radiación se adecuan por ejemplo emisores de baja presión de mercurio, emisores de media presión de mercurio con emisores de alta presión, así como tubos fluorescentes, emisores por impulso, emisores de halogenuros metálicos, instalaciones de descargas de electrones, debido a lo cual es posible un endurecimiento por radiación sin fotoiniciador, o emisores de excímeros. El endurecimiento por radiación se produce por acción de irradiación de alto contenido energético, es decir, radiación UV y/o luz del día, preferentemente luz en el intervalo de longitudes de onda $\lambda = 200$ a 700 nm, de manera particularmente preferente de $\lambda = 200$ a 500 nm y, de manera muy particularmente preferente de $\lambda = 200$ a 400 nm, o mediante radiación con electrones de alto contenido energético (radiación de electrones; 150 a 300 keV). Como fuentes de radiación sirven, por ejemplo, las lámparas de vapor de mercurio de alta presión, los rayos láser, las lámparas pulsadas (destellos de luz), las lámparas de halógeno o las lámparas LED o emisores de excímeros. La dosis de radiación suficiente habitualmente para la reticulación en el endurecimiento por UV se encuentra en el intervalo de entre 80 a 3000 mJ/cm².

Naturalmente pueden usarse también varias fuentes de radiación para el endurecimiento, por ejemplo, de dos a cuatro.

Éstas pueden emitir también en intervalos de longitud de onda diferentes.

Dado que las llantas de metal ligero están cubiertas al menos con la capa (A) por todos los lados con masas de revestimiento, se produce también el endurecimiento de los lados revestidos.

La irradiación puede llevarse a cabo preferentemente también mediante la exclusión de oxígeno, por ejemplo en atmósfera de gas inerte. Como gases inertes se adecuan preferentemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o gases de combustión. La irradiación puede producirse además de ello en cuanto que la masa de revestimiento se cubre con medios transparentes. Los medios transparentes son por ejemplo, láminas de material

plástico, vidrio o líquidos, por ejemplo, agua. Es particularmente preferente una irradiación tal como se describe en el documento DE-A1 199 57 900.

Cuando la radiación se produce mediante radiación UV en lugar de por haces de electrones, entonces se entiende por sí mismo que las masas de revestimiento endurecibles por radiación contienen correspondientemente al menos un fotoiniciador, el cual puede activarse en un intervalo de longitud de onda de la radiación irradiada, y para el cual los componentes contenidos en las masas de revestimiento son permeables.

Se tienen en consideración aquellos fotoiniciadores como se describen en el documento WO 2006/005491 A1, página 21, línea 18 a página 22, línea 2 (se corresponde con el documento US 2006/0009589 A1, párrafo [0150]), lo cual es de esta manera parte de la presente divulgación por referencia.

- 10 Se ilustra a modo de ejemplo un procedimiento para el revestimiento de llantas de metal ligero, comprendiendo al menos los pasos:

- 15 poner a disposición un cuerpo de llanta preparado mecánicamente,
revestir el cuerpo de llanta de al menos un revestimiento de conversión y a continuación, secado,
revestir de al menos una masa de revestimiento, la cual comprende al menos un compuesto endurecible por radiación y opcionalmente al menos un pigmento de protección y/o inhibidor contra la corrosión, presentando la masa de revestimiento un índice de acidez de 10 a 120 mg KOH/g, opcionalmente exponer a aire el revestimiento (A1) obtenido de esta manera,
20 revestir de al menos una masa de revestimiento, la cual comprende al menos un compuesto endurecible por radiación y opcionalmente al menos un pigmento de protección y/o inhibidor contra la corrosión, a continuación endurecimiento al menos parcial mediante radiación, seguido de revestimiento de al menos una masa de revestimiento de poliuretano de dos componentes basada en agua, que contiene al menos un pigmento y/o copos metálicos, a continuación exposición a aire y secado del revestimiento, por ejemplo a de 60 a 100 °C durante 10 a 30 minutos,
25 revestir de al menos una masa de revestimiento endurecible mediante radiación, la cual comprende al menos un compuesto endurecible por radiación y opcionalmente uno o varios aditivos típicos de laca, seguido de endurecimiento completo de las capas de laca mediante radiación.

Se ilustra a modo de ejemplo un procedimiento para el revestimiento de llantas de metal ligero, comprendiendo al menos los pasos:

- 30 poner a disposición un cuerpo de llanta preparado mecánicamente,
revestir el cuerpo de llanta de al menos un revestimiento de conversión y a continuación, secado,
revestir de al menos una masa de revestimiento, la cual comprende al menos un compuesto endurecible por radiación y opcionalmente al menos un pigmento de protección y/o inhibidor contra la corrosión, presentando la masa de revestimiento un índice de acidez de 10 a 120 mg KOH/g, opcionalmente exponer a aire el revestimiento (A1) obtenido de esta manera,
35 revestir de al menos una masa de revestimiento, la cual comprende al menos un compuesto endurecible por radiación y opcionalmente al menos un pigmento de protección y/o inhibidor contra la corrosión, a continuación endurecimiento al menos parcial mediante radiación, seguido de revestimiento de al menos una masa de revestimiento endurecible mediante radiación basada en agua, que contiene al menos un pigmento y/o copos metálicos,
40 a continuación, endurecimiento al menos parcial mediante radiación,
revestir de al menos una masa de revestimiento endurecible mediante radiación, la cual comprende al menos un compuesto endurecible por radiación y opcionalmente uno o varios aditivos típicos de laca, seguido de endurecimiento completo de las capas de laca mediante radiación.

Ejemplos

- 45 **Ejemplo 1: imprimador de adherencia A1 (1. Capa directamente sobre sustrato)**

Nombre comercial	Descripción química	Proporción en la fórmula [%]	Componente	Tarea en la fórmula
	Acilato de uretano alifático difuncional con un peso molecular de aproximadamente 1500 g/mol diluido en monoacrilato de trimetilolpropanoformal	28,0	A1a	Agente aglutinante para formación de película
	Acilato de 4-t-butildiclohexilo	39,0	A1b	Diluyente reactivo de baja contracción
	Preparación basada en: 2-(fosfonooxi)etilmetacrilato, hidrógenofosfato de bis-(metacrililoioxi)etil)	10,0	A1b	Agente de adhesión ácido
Lugalvan® BPC 48	1-bencil-3-carboxilatopiridinio	1,0	A1c	Inhibidor de la corrosión
Shieldex® C303	Dióxido de silicio amorfo sintético intercambiado con iones de calcio	14,0	A1c	Pigmento de protección contra la corrosión
Kronos® 2310	Dióxido de titanio	3,5		Pigmento blanco para la coloración
Flammruß 101	Negro de carbón	0,1		Pigmento negro para la coloración
Talkum IT extra	Silicato de magnesio hidratado	2,0		Material de relleno
Irgacure® 184	α -hidroxietona	2,0		Fotoiniciador
Irgacure® 819	Óxido acilfosfinico	0,4		Fotoiniciador

La fórmula presenta un índice de acidez de aproximadamente 30 mg KOH/g.

Ejemplo 2: imprimador de adherencia A1 (1. Capa directamente sobre sustrato)

Nombre comercial	Descripción química	Proporción en la fórmula [%]	Componente	Tarea en la fórmula
	Diacrilato de éter diglicídico de bisfenol A (55 %) diluido con a) acrilato de éster glicídico de ácido versático (15 %) b) diacrilato de dipropilenglicol (30 %)	28,0	A1a	Agente aglutinante para formación de película
	Monoacrilato de trimetilolpropanoformal	39,0	A1b	Diluyente reactivo de baja contracción
	Preparación basada en: 2-(fosfonooxi)etilmetacrilato, hidrógenofosfato de bis-(metacrililoietil)	10,0	A1b	Agente de adhesión ácido
Halox® 650		1,0	A1c	Inhibidor de la corrosión
Shieldex® C303	Dióxido de silicio amorfo sintético intercambiado con iones de calcio	14,0	A1c	Pigmento de protección contra la corrosión
Kronos® 2310	Dióxido de titanio	3,5		Pigmento blanco para la coloración
Flammruß 101	Negro de carbón	0,1		Pigmento negro para la coloración
Talkum IT extra	Silicato de magnesio hidratado	2,0		Material de relleno
Irgacure® 184	α -hidroxicetona	2,0		Fotoiniciador
Irgacure® 819	Óxido acilfosfinico	0,4		Fotoiniciador

La fórmula presenta un índice de acidez de aproximadamente 30 mg KOH/g.

Ejemplo 3: capa de imprimación A2 (2. Capa)

Nombre comercial	Descripción química	Proporción en la fórmula [%]	Componente	Tarea en la fórmula
	Acrilato de uretano alifático difuncional, elástico, con peso molecular de aproximadamente 1500 g/mol, diluido en monoacrilato de trimetilolpropanoformal	19,0	A2a	Agente aglutinante para la formación de película
	Acrilato de uretano alifático trifuncional con peso molecular de aproximadamente 800 g/mol, diluido en HDDA	38,0	A2a	Agente aglutinante para la formación de película
Laromer® LR 9000	Isocianato polimérico modificado con acrilato endurecible por radiación	10,0	A2a	Resina de curado dual para la mejora de la adherencia entre capas
Laromer® HDDA	Diacrilato de hexanodiol	11,0	A2b	Diluyente reactivo difuncional
Laromer® TMPTA	Triacrilato de trimetilolpropano	10,0	A2b	Diluyente reactivo trifuncional
Byk® 361	Copolímero de acrilato	0,2		Aditivo de expansión
Byk® 020	Solución de polixiloxano	0,2		Agente antiespumante
Kronos® 2310	Dióxido de titanio	2,1		Pigmento blanco para la coloración
Flammruß 101	Negro de carbón	0,1		Pigmento negro para la coloración
Talkum IT extra	Silicato de magnesio hidratado	6,0		Material de relleno
Tinuvin® 292	N-alquilo-HALS	1,0		Agente de protección contra la luz
Irgacure® 184	α-hidroxicetona	1,0		Fotoiniciador
Irgacure® 819	Óxido acilfosfínico	1,4		Fotoiniciador

Ejemplo 4: barniz transparente (4. Capa)

Nombre comercial	Descripción química	Proporción en la fórmula [%]	Componente	Tarea en la fórmula
	Acrilato de uretano alifático difuncional, elástico, con peso molecular de aproximadamente 1500, diluido en monoacrilato de trimetilolpropanoformal	28,7	C1	Agente aglutinante para la formación de película
	Acrilato de uretano alifático trifuncional con peso molecular de aproximadamente 800 g/mol, diluido en HDDA	44,4	C1	Agente aglutinante para la formación de película
	Diacrilato de hexanodiol	21,3	C2	Diluyente reactivo difuncional
Byk® 361	Copolímero de acrilato	0,2	C3	Aditivo de expansión
Tinuvin® 400	Hidroxifeniltiazina	1,5	C3	Agente de protección contra la luz
Tinuvin® 292	N-alquilo-HALS	0,9	C3	Agente de protección contra la luz
Irgacure® 184	α-hidroxicetona	2,5		Fotoiniciador
Lucirin® TPO	Óxido acilfosfínico	0,5		Fotoiniciador

Las fórmulas (A1) y (A2) se aplicaron sobre cuerpos de prueba de fundición de aluminio de tamaño aproximado 8 x 12 cm a través de inyección neumática mediante pistola de pulverización en caliente a aproximadamente 70 °C con un grosor de película en húmedo de aproximadamente 50 – 70 µm.

- 5 Tras aproximadamente 1 minuto se irradió y se endureció la fórmula (A1) con una lámpara de media presión de mercurio (160 W/cm), así como con una lámpara de media presión de mercurio dopada al galio (160 W/cm) en atmósfera de nitrógeno (contenido de oxígeno residual < 5000 ppm) con una separación de aproximadamente 10 cm con una velocidad de cinta de 10 m/min. Del mismo modo se irradió y endureció entonces también la fórmula (A2). La fórmula (B) se aplicó a temperatura ambiente mediante inyección neumática y se secó durante 10 minutos a 60 °C físicamente. La fórmula (C) se aplicó, tal como las fórmulas (A1) y (A2) neumáticamente mediante pistola de pulverización en caliente y tras aproximadamente 1 minuto se irradió y endureció con una lámpara de media presión de mercurio (160 W/cm), así como con una lámpara de media presión de mercurio dopada al galio (160 W/cm) en atmósfera de nitrógeno (contenido de oxígeno residual < 5000 ppm) con una separación de aproximadamente 10 cm con una velocidad de cinta de 5 m/min.

- 15 Tras aproximadamente 7 días de almacenamiento a 21 °C y 50 % de humedad de aire relativa se llevaron a cabo pruebas de laca y condujeron a los siguientes resultados.

Prueba CASS:

DIN EN 4628-8 Infiltración - 0,9 mm
DIN EN 4628-3 Óxido en la superficie - Ri0
DIN EN 4628-2 Formación de burbujas/grado de formación de burbujas - 0 S0

- 20 Corte enrejado DIN EN ISO 2409 - Gt1

Impacto múltiple DIN EN ISO 12567-1, procedimiento B – valor característico 1,0

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el revestimiento de llantas de metal ligero, **caracterizado por que** se reviste una pieza en bruto procesada mecánicamente de una llanta de metal ligero de una aleación de fundición de aluminio de al menos tres capas, comprendiendo capa de imprimación (A), capa de base (B) y barniz transparente (C), en cuyo caso se trata respectivamente de diferentes masas de revestimiento, comprendiendo la capa de imprimación (A) al menos una masa de revestimiento endurecible por radiación con un índice de acidez según DIN EN ISO 3682 (potenciométricamente) de 10 a 120 mg KOH/g, que se aplica directamente sobre el sustrato, y aplicándose una capa de barniz transparente endurecible por radiación con una densidad de doble enlace de grupos reactivos polimerizables radicalmente por masa de masa de revestimiento de al menos 1 mol/kg sobre el lado exterior de las llantas de metal ligero, y endureciéndose esta masa de revestimiento mediante radiación.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** tras la aplicación de las capas individuales solamente se seca y opcionalmente no se endurece más que parcialmente y se lleva a cabo un endurecimiento completo solo a modo de finalización.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la capa de imprimación (A) comprende al menos una masa de revestimiento endurecible mediante radiación, que contiene
 - (A2a) al menos un agente aglutinante seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilatos de uretano alifáticos, (met)acrilatos de uretano aromáticos y epoxi(met)acrilatos,
 - (A2b) al menos un diluyente reactivo, y
 - (A2c) de manera preferente al menos un pigmento de protección y/o inhibidor contra la corrosión.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la capa para la capa de base (B) contiene al menos una masa de revestimiento de dos componentes basada en agua, que contiene al menos un pigmento y/o copos metálicos.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la capa para la capa de base (B) contiene al menos una masa de revestimiento endurecible por radiación basada en agua, que contiene al menos un pigmento y/o copos metálicos.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 5, **caracterizado por que** la masa de revestimiento para la capa para la capa de base (B) presenta un contenido de cuerpos sólidos de entre 20 y 80 % en peso.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se lleva a cabo el endurecimiento de la masa de revestimiento endurecible por radiación en gas inerte.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** entre el endurecimiento de la capa de base (B) y la aplicación del barniz transparente (C) se elimina la capa de base (B) endurecida sobre el lado visible exterior de la llanta hasta el metal al descubierto y se aplica sobre esta capa de metal barniz transparente.