

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 677**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/67** (2006.01)

**C08G 18/75** (2006.01)

**C09D 175/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2016 PCT/FR2016/050910**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2016 WO16170264**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2016 E 16720467 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 3286239**

54 Título: **Uretanos aminoacrilato-acrilatos de alta funcionalidad derivados de la adición de un aminoalcohol con amina secundaria a un acrilato multifuncional**

30 Prioridad:

**20.04.2015 FR 1553506**

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

**12.11.2019**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
Département Propriété Industrielle, 420 rue  
d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**CICERON, PHILIPPE y  
BOURROUSSE, CHARLES**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 730 677 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

Uretanos aminoacrilato-acrilatos de alta funcionalidad derivados de la adición de un aminoalcohol con amina secundaria a un acrilato multifuncional

5 La presente invención se refiere a un uretano aminoacrilato-acrilato específico, su procedimiento de preparación y sus utilidades en composiciones reticulables de ligante, en particular como agente sinérgico de reticulación mediante UV.

Se conoce la preparación de uretano acrilatos (UA) de funcionalidad elevada haciendo reaccionar ésteres acrílicos parciales de polioles (con un OH libre) con un poliisocianato. Sin embargo, la obtención de dichos acrilatos parciales hidroxilados es difícil por las siguientes razones:

- 10
- estas reacciones tienen malos rendimientos de esterificación con el requisito de sobrecargar el ácido acrílico para limitar los aductos de Michael y son difíciles de controlar en lo relativo a las especificaciones de índice de hidroxilo I<sub>OH</sub>, ya que se trata de una parada en el transcurso de la esterificación. Los lavados específicos con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ya que el NaOH afecta demasiado al rendimiento) inducen contenidos de agua y de sales residuales y por lo tanto existe la necesidad de tratamientos suplementarios de secado, de lo contrario una
- 15
- parte del agua residual reacciona con el isocianato transformado en amina con formación de enlaces urea en lugar de uretanos. Los uretano acrilatos resultantes se ven afectados así debido a valores aleatorios del I<sub>OH</sub>, de agua y de basicidad de los subacrilatos,
  - es difícil, por lo tanto, desarrollar nuevas estructuras multifuncionales en acrilatos,
  - los UA hexafuncionales se basan en el acrilato parcial de pentaeritritol, que está etiquetado como nocivo (Xn). Desarrollar UA hexafuncionales sin acrilatos de pentaeritritol es uno de los desafíos planteados.
- 20

La presente invención busca en particular poner a punto nuevos monómeros de uretano acrilatos sin utilizar acrilato parcial de poliol y, más particularmente, de pentaeritritol o de dipentaeritritol con un isocianato para la obtención de uretano. Dichos nuevos monómeros de acrilatos tienen a la vez una reactividad al menos igual a la de los uretano acrilatos hexafuncionales resultantes del triacrilato de pentaeritritol y de un diisocianato y en particular una reactividad

25

más elevada sobre todo con radiación LED (diodos electroluminiscentes). También tienen un buen compromiso entre dureza y flexibilidad y dan lugar a una contracción del volumen muy pequeña después de la reacción con relación a los uretano acrilatos conocidos en el estado de la técnica pero sin los inconvenientes expuestos.

Más particularmente, la solución propuesta en la presente invención se basa en la utilización con un poliisocianato de un aminoacrilato-acrilato hidroxilado, correspondiendo dicho aminoacrilato al grupo de fórmula =N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-,

30

producto resultante de la adición parcial de Michael de un aminoalcohol, que tiene una función amina secundaria (un solo OH para un solo -NH-), con un acrilato multifuncional (MFA), en condiciones específicas definidas más adelante según la invención, y que permite las siguientes ventajas técnicas con relación a los monómeros correspondientes del estado de la técnica:

- Mejor compromiso entre reactividad, dureza y flexibilidad.
- 35
- Contracción casi inexistente con una mejor adhesión a los sustratos no porosos.
  - No hay necesidad de una etapa de preparación de éster de acrilato parcial hidroxilado cuyo rendimiento es bajo, por el contrario en la presente invención, el rendimiento de la reacción es total (al 100%) sin productos que se vayan a eliminar (como en el caso de la esterificación), sin necesidad de catalizador, el I<sub>OH</sub> está perfectamente controlado (para 1 NH añadido en el doble enlace acrilato, hay una formación de un aminoacrilato hidroxilado portador de fa-1 acrilatos, siendo fa la funcionalidad en acrilatos de dicho MFA) por las proporciones utilizadas y no por la conversión, con características finales controladas y predecibles a partir de dichas proporciones.
- 40
- Índice de amina elevado (en el caso de un aminoacrilato sin amina terciaria y correspondiente por lo tanto a la amina terciaria de este aminoacrilato) que va de 15 a 350, preferentemente de 20 a 300 y más preferentemente de 30 a 250 mg de KOH/g.
- 45

En el caso de presencia eventual de una amina terciaria, dicho índice de amina (índice total) será, en consecuencia, superior a los valores citados anteriormente.

El primer objetivo de la presente invención se refiere, por lo tanto, en primer lugar a un uretano aminoacrilato-acrilato específico.

50 Otro objetivo es un procedimiento específico de preparación de dicho uretano aminoacrilato-acrilato.

A continuación, se refiere a una composición reticulable de ligante a base de dicho uretano aminoacrilato-acrilato utilizado como ligante.

Otro objetivo se refiere a la utilización específica de dicho uretano aminoacrilato-acrilato como ligante en una composición reticulable de ligante.

Finalmente, la presente invención se refiere al producto acabado obtenido a partir de dicho uretano aminoacrilato-acrilato.

5 Por lo tanto, el primer objetivo de la presente invención se refiere a un uretano aminoacrilato-acrilato, que comprende al menos dos funciones uretano unidas a un grupo aminoacrilato, siendo este último portador de uno o varios grupos acrilato, preferentemente de al menos 2 o más, preferentemente de al menos 3 grupos acrilato y que deriva de la reacción de a) un aminoacrilato hidroxilado portador de uno o varios grupos acrilato con b) un poliisocianato, estando los grupos hidroxilo en exceso con relación a los grupos isocianato de dicho poliisocianato b) donde,

10 - dicho aminoacrilato a) es el producto de adición de a1) un aminoalcohol portador de un grupo hidroxilo ("alcohol") y de un grupo amino secundario y opcionalmente portador a la vez de un grupo amino secundario y terciario, sobre a2) al menos un acrilato multifuncional de funcionalidad o de funcionalidad media en número de acrilatos por mol  $fa_2$ , que va de 2 a 6 por mol, estando a2) en exceso estequiométrico de grupos acrilato con relación a los grupos amino secundario -NH de dicho aminoalcohol a1), con una relación  $r_1$  de grupos  $r_1 = \text{acrilato/NH} > 1$ , en particular de al menos 1,2, más particularmente de al menos 1,5 y todavía más particularmente de al menos 2,0,

15 - la relación  $r_2$  de grupos  $r_2 = \text{OH/NCO} > 1$  y hasta 1,4, en particular va de 1,05 a 1,4 y preferentemente de 1,05 a 1,2,

20 - dicho uretano aminoacrilato-acrilato contiene una tasa  $t_{Aa}$  de grupos aminoacrilato, expresada en miliequivalente por gramo (mEq/g) de dicho uretano aminoacrilato-acrilato, que va de 0,3 a 6,0, preferentemente de 0,4 a 5,0 y más preferentemente de 0,6 a 4,0.

Según una opción más particular, dicho uretano aminoacrilato-acrilato tiene una densidad  $d_A$  de grupos acrilato, expresada en mEq por g de dicho uretano aminoacrilato-acrilato (mEq/g), que va de 0,4 a 12,0, preferentemente de 1,3 a 12,0, más preferentemente de 2,0 a 12,0. Más particularmente, puede tener una funcionalidad media en número de acrilato  $f_{Acr}$  que va de 0,4 a 60, preferentemente de 1 a 15, más preferentemente de 2 a 15, todavía más preferentemente de 3 a 10 acrilatos por mol de dicho uretano aminoacrilato-acrilato.

25 Preferentemente, la relación  $r_1$  de grupos  $r_1 = \text{acrilato/NH}$  varía de  $fa_2/(fa_2-1)$  a  $2 \cdot fa_2$ , preferentemente de  $fa_2/(fa_2-2)$  a  $1,5 \cdot fa_2$  cuando  $fa_2$  es de al menos 3, donde  $fa_2$  es la funcionalidad o funcionalidad media en número, si es mezcla, de dicho acrilato a2) expresada en acrilato/mol de a2).

30 Dicho poliisocianato b) puede tener una funcionalidad  $fb$  o funcionalidad media en número (si es mezcla) que va de 2 a 4, preferentemente de 2 a 3,5.

Dicho poliisocianato puede ser una mezcla de al menos dos poliisocianatos de funcionalidad idéntica o diferente. En dicho caso, dicha funcionalidad  $fb$  corresponde a la funcionalidad media en número por mol de poliisocianato. Dicha funcionalidad media en número estará dada por la siguiente relación:

35 
$$fb = \sum_i (x_i \cdot fb_i)$$

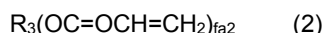
siendo  $x_i$  y  $fb_i$  respectivamente la fracción molar y la funcionalidad del poliisocianato  $i$ , realizándose la suma  $\sum_i$  en el conjunto de los poliisocianatos  $i$  de dicha mezcla que constituye el poliisocianato b).

Dicho poliisocianato b) se define por la siguiente fórmula general (1):



40 Dicho acrilato a2) también puede ser una mezcla de al menos dos acrilatos a2) de funcionalidad idéntica o diferente. Una relación análoga sigue siendo válida en el caso de mezcla de acrilatos multifuncionales (MFA) a2) para su funcionalidad media en número  $fa_2$  con relación a la fracción molar  $x_i$  y la funcionalidad  $fa_2$  del acrilato  $i$ .

Dicho acrilato a2) se define por la siguiente fórmula general (2):



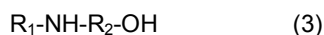
45 Los aminoalcoholes a1) también pueden ser una mezcla de al menos dos aminoalcoholes tales como se ha definido según a1) pero esto no afecta a su funcionalidad en -NH- o en OH, siempre estrictamente igual a 1 OH y 1 NH por mol.

Para la elección específica de la mezcla de b) y/o de a1) y/o de a2), es posible ajustar más detalladamente las prestaciones finales de aplicación de dichos monómeros de forma que se encuentre un mejor compromiso de dichas prestaciones, que de otro modo serían difíciles de conseguir.

50

Dicho poliisocianato b) se selecciona en particular entre los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o sus derivados trímeros de biuret o triisocianuratos o dichos poliisocianatos modificados con alofanato (portadores de al menos un grupo alofanato). El grupo alofanato se crea por reacción de un poliisocianato en exceso con un monoalcohol, con una segunda molécula de poliisocianato que reacciona con el grupo uretano formado.

- 5 Con relación a dicho aminoalcohol a1), se selecciona preferentemente entre los aminoalcoholes definidos por la siguiente fórmula general (3):



siendo R<sub>1</sub> alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y siendo R<sub>2</sub> un alquileo de C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, preferentemente de C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, o cicloalquileo o aralquileo.

- 10 Más particularmente, dicho aminoalcohol se elige entre: N-metiletanolamina (CAS 109-83-1), N-isobutiletanolamina (CAS 35265-04-4), N-etiletanolamina (CAS 110-73-6), N-butiletanolamina (CAS 111-75-1) y N-(2-hidroxiethyl)piperazina (CAS 103-76-4).

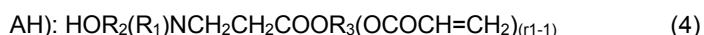
- 15 En relación con dicho acrilato multifuncional a2), preferentemente es un monómero de acrilato multifuncional (MFA) que es un éster de acrilato de un alquilenopoliole de C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>, pudiendo comprender dicho alquileo un enlace éter (uno solo) o de un poliole cicloalifático, teniendo dichos polioles una funcionalidad de 2 a 6.

Como ejemplos más particulares de acrilatos multifuncionales a2) convenientes según la presente invención, se pueden citar:

- como acrilatos de alquilenopolioles de C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>: el diacrilato de etilenglicol, de propilenglicol, de butanodiol, de pentanodiol o de hexanodiol,
- 20 - el triacrilato de glicerol o de trimetilolpropano,
- el tetraacrilato de pentaeritritol, de eritritol, de ditrimetilolpropano o de diglicerol,
- el pentaacrilato de xilitol,
- el hexaacrilato de dipentaeritritol o de sorbitol.

- 25 Más particularmente, dicho acrilato multifuncional a2) es una mezcla de al menos dos acrilatos multifuncionales y opcionalmente dicho aminoalcohol a1) también es una mezcla de al menos dos aminoalcoholes.

El uretano aminoacrilato-acrilato según la presente invención se puede describir como la mezcla de 2 constituyentes: un aminoacrilato hidroxilado AH) residual y un uretano acrilato UA) por otra parte, estando definidos estos dos constituyentes AH) y UA) por las siguientes fórmulas generales (4) y (5):



- 30 UA): R<sub>4</sub>(NHC=OX)<sub>fb</sub>, con X=OR<sub>2</sub>(R<sub>1</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR<sub>3</sub>(OCOCH=CH<sub>2</sub>) (5)

Las fracciones molares x<sub>AH</sub> y x<sub>UA</sub> respectivas de AH) y de UA) se pueden calcular mediante las siguientes relaciones:

$$x_{AH} = fb \cdot (r2-1) / [1 + fb \cdot (r2-1)]$$

$$x_{UA} = 1 / [1 + fb \cdot (r2-1)]$$

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, fa, fb, r1 y r2 son tal como se han definido anteriormente en las relaciones anteriores.

- 35 La fracción molar x<sub>UA</sub> puede variar en el rango que va de 0,35 a 0,99, en particular de 0,55 a 0,90 y más particularmente de 0,70 a 0,90.

El uretano aminoacrilato-acrilato según la presente invención tiene preferentemente una viscosidad a 60°C medida por el método de viscosidad Noury según la norma AFNOR XP.T51-213 (véanse los ejemplos) que varía de 1 a 20 y preferentemente de 5 a 15 Pa·s.

- 40 La masa molecular media en número Mn se determina por cálculo según la siguiente relación:

$$Mn = r1 \cdot r2 / fa2 \cdot fb \cdot MM1 + r2 \cdot fb \cdot MM2 + MM3 \quad (6)$$

siendo MM1, MM2 y MM3 las masas molares respectivas del acrilato a2), de la amina hidroxilada (aminoalcohol) a1) y del poliisocianato b).

- 45 Mn también puede variar de 400 a 1.500 g/mol, preferentemente de 600 a 4.000 g/mol y más preferentemente de 700 a 2.000 g/mol.

La funcionalidad media en número de acrilato  $f_{Acr}$  (en Eq acrilato/mol) se determina por cálculo según la siguiente relación:

$$f_{Acr} = r2 \cdot fb \cdot (r1-1)$$

La tasa de grupo aminoacrilato  $t_{Aa}$  (en mEq/g) se calcula según:

5  $t_{Aa} = 1.000 \cdot r2 \cdot fb / M$

La densidad en acrilato  $d_A$  (en mEq de acrilato por g) se calcula según:

$$d_A = 1.000 \cdot r2 \cdot fb \cdot (r1-1) / M$$

Los uretanos aminoacrilato-acrilatos de la presente invención se pueden obtener mediante un procedimiento específico de preparación que comprende las siguientes etapas:

- 10 i) preparación de dicho aminoacrilato hidroxilado a) por reacción de adición de Michael de dicho aminoalcohol a1) con dicho acrilato multifuncional a2), estando este último en exceso estequiométrico siendo relación a los grupos NH de dicho aminoalcohol a1) con la relación de grupos  $r1 = \text{acrilatos}/\text{N-H} > 1$ , en particular de al menos 1,2, más particularmente de al menos 1,5 y todavía más particularmente de al menos 2,0,
- 15 ii) reacción de dicho aminoacrilato a) de la etapa i) con dicho poliisocianato b), con una relación  $r2 = \text{OH}/\text{NCO}$  que va de 1,05 a 1,40 preferentemente de 1,05 a 1,20, para obtener dicho uretano aminoacrilato-acrilato.

20 Todas las variantes citadas anteriormente con relación al uretano aminoacrilato-acrilato según la presente invención y con relación a la elección de dichos componentes a) y b) también se pueden aplicar a dicho procedimiento como segundo objetivo de la presente invención.

Otro objetivo importante de la presente invención se refiere a una composición reticulable de ligante orgánico, que comprende como ligante, al menos un uretano acrilato tal como se ha definido anteriormente u obtenido mediante un procedimiento tal como se ha definido según la presente invención.

25 Preferentemente, dicha composición puede comprender además de dicho ligante al menos un diluyente reactivo elegido entre los monómeros de (met)acrilatos mono o multifuncionales, preferentemente entre los monómeros de acrilatos multifuncionales, más particularmente teniendo dichos monómeros funcionales una funcionalidad que va de 2 a 6, preferentemente de 2 a 4.

Más particularmente, esta composición es reticulable mediante radiación o por vía peróxido o por vía mixta o mediante adición de Michael con una poliamina.

30 "Vía mixta" significa aquí la combinación de una vía mediante radiación y de una vía mediante peróxido. "La vía peróxido" significa una vía a baja temperatura con la utilización de peróxidos y en particular de hidroperóxidos orgánicos en presencia de un acelerador de descomposición que, de hecho, es un reductor del peróxido, en particular del hidroperóxido, sin necesidad de calentamiento. La elección de la vía de reticulación dependerá del tipo de aplicación final de dicha composición.

35 Más particularmente, dicha composición es reticulable mediante radiación elegida entre UV, LED, láser, haz de electrones, en particular LED. Dicha composición se caracteriza más particularmente por su reactividad elevada con radiación LED.

40 En relación con su aplicación, dicha composición puede ser una composición de revestimiento, en particular de tinta, barniz, pintura o adhesivo o una composición para impresión 3D, una composición para fabricación de objetos 3D por capas sucesivas, una composición de agentes de estanqueidad, una composición de sellado químico, una composición de hormigón o finalmente una composición de material compuesto, en particular con refuerzo fibroso.

45 Otro objetivo de la presente invención se refiere a la utilización de un uretano aminoacrilato-acrilato tal como se ha definido anteriormente u obtenido mediante un procedimiento según la presente invención en composiciones reticulables. Esta utilización se refiere en particular a los revestimientos, la impresión 3D, la fabricación de objetos 3D por capas sucesivas, los agentes de estanqueidad, el sellado químico, el hormigón o los materiales compuestos.

Más particularmente según esta utilización, dicho uretano aminoacrilato-acrilato de la invención se utiliza como agente sinérgico de reticulación en composiciones reticulables mediante radiación, en particular UV, láser o LED, en particular LED.

50 Preferentemente, dicho uretano aminoacrilato-acrilato se utiliza como ligante agente sinérgico de reticulación mediante UV.

Finalmente, también forma parte de la invención un producto acabado reticulado que deriva (o resulta) de la reticulación de al menos un uretano aminoacrilato-acrilato tal como se ha definido anteriormente, u obtenido mediante el procedimiento de la invención o de una composición reticulable que lo contiene, tal como se ha definido anteriormente según la invención.

- 5 Más particularmente, dicho producto se elige entre: un revestimiento, en particular pintura, barniz, tinta, adhesivo o entre: un producto obtenido por impresión 3D, producto 3D obtenido por capas sucesivas, junta de estanqueidad o de sellado químico u hormigón o material compuesto.

Los ejemplos expuestos a continuación se dan a modo de ilustración de la presente invención y de sus prestaciones y no limitan en nada su cobertura.

## 10 EJEMPLOS

Tabla 1: materias primas utilizadas

Nombre comercial (REF)	Nombre químico	Nombre abreviado	Suministrador	Función según la invención	Funcionalidad
Penta radcure	Pentaeritritol	PET	Perstorp	Poliol	4
DiTMP	Ditrimetilolpropano	DiTMP	Perstorp	Poliol	3
Ácido acrílico glacial	Ácido acrílico	AA	Arkema	Ácido	1
Tolueno	Tolueno	Tol	TOTAL	Disolvente	
MSA E-puro	Ácido metanosulfónico	AMS	Arkema	Catalizador	
Escamas de parametoxifenol	Éter metílico de hidroquinona	EMHQ	Rhodia	Inhibidor	
SR351	Triacrilato de trimetilolpropano	TMPTiA	Arkema Sartomer	Acrilato a2)	3
SR295	Tetraacrilato de pentaeritritol	PETTA	Arkema Sartomer	Acrilato a2)	4
SR355	Tetraacrilato de ditrimetilolpropano	DiTMPTA	Arkema Sartomer	Acrilato a2)	4
N-metiletanolamina	N-metiletanolamina	NMEA	BASF	Aminoalcohol a1)	1
IPDI	Diisocianato de isoforona	IPDI	Vencorex	Isocianato b)	2
TIB KAT216	Diocildilaurato de estaño	DOTL	TIB	Catalizador	
Fosfito de trifenilo	Fosfito de trifenilo	TPPte	AKZO Nobel	Estabilizante	
Fenoltiazina	Tiodifenilamina	PTZ	Clariant	Estabilizante	
BHT	Bis-terc-butilhidroxitolueno	BHT	Innochem	Estabilizante	
Speedcure TPO-L	Etil éster de ácido 2,4,6-trimetilbenzoilfenil-fosfínico	TPO	Lambson	Fotoiniciador	
Speedcure DETX	2,4-dietiltioxantona	DETX	Lambson	Fotoiniciador	
Darocur® 1173	2-Hidroxi-2-metilfenil-propan-1-ona	DC1173	BASF	Fotoiniciador	

1) Preparación de los productos de referencia (estado de la técnica)

Referencia 1

*Acrilato hidroxilado AH-1*

5 En un reactor de 1 litro equipado con un agitador de ancla y con un separador florentino en la parte superior con su refrigerante (dispositivo que permite el drenaje continuo del agua de esterificación con reflujo de solvente), con una entrada de aire (barboteo de aire) y con una sonda termométrica, se introducen: 468,3 g de ácido acrílico (AA) (6,50 moles), 221,1 g de pentaeritritol (PET) (1,63 moles), 300,0 g de tolueno, 10,0 g de ácido metanosulfónico en disolución acuosa al 70% (AMS-aq) (0,07 moles) y 0,60 g de éter metílico de hidroquinona (EMHQ).

10 La mezcla de reacción se pone a reflujo hasta que el medio de reacción tenga un índice de ácido de 66 mg de KOH/g (es decir 8,5% de AA residual). Esto corresponde a aproximadamente 10 horas de reflujo, pasando el medio de reacción así de una temperatura de 100°C (comienzo de ebullición) a 110°C en el momento de la detención de la esterificación efectuada por enfriamiento del medio de reacción (después de haber destilado aproximadamente 95 ml de agua). Se añaden entonces 500,0 g de tolueno.

15 Esta fase orgánica se neutraliza con agitación a 50°C durante 30 minutos con 260,0 g de una disolución acuosa de carbonato de sodio a 20%. Se deja decantar durante 2 horas y, después de eliminación de la fase acuosa (fase inferior), se añaden a la fase orgánica (fase superior) 30 g de una disolución acuosa de carbonato de sodio al 20%. Se agita durante 30 minutos a 50°C, y luego se deja decantar durante 2 horas. Después de eliminar la fase acuosa (fase inferior), la fase orgánica tiene un contenido de AA residual <0,1%. Si el AA residual es superior a este valor, se trata de nuevo la fase orgánica con 30 g de disolución acuosa de carbonato de sodio al 20% con los mismos tiempos y temperatura de agitación y de decantación. Se añaden a la fase orgánica (fase superior) 30 g de agua desmineralizada. Se agita durante 30 minutos a 50°C, y luego se deja decantar durante 2 horas. Después de eliminar la fase acuosa (fase inferior), la fase orgánica tiene un pH <9 (papel pH). Si el pH es superior a este valor, se trata de nuevo la fase orgánica con 30 g de agua desmineralizada con los mismos tiempos y temperatura de agitación y de decantación.

25 A la fase orgánica se le añade 1,0 g de éter metílico de hidroquinona (EMHQ), y luego se coloca en un evaporador rotatorio. Se destila la fase orgánica a vacío llevando la temperatura a 80°C, luego a 95°C y bajando la presión progresivamente a 200 mbar y luego a 100 mbar hasta la eliminación completa de tolueno (estancamiento del volumen destilado; % residual de tolueno <0,1%).

Se obtiene un producto de poliacrilato hidroxilado AH-1 que tiene las siguientes características:

30 Aspecto: Límpido  
 Viscosidad a 25°C: 900 mPa·s  
 Índice de OH del producto: 120,0 mg de KOH/g

*Uretano acrilato de referencia Ref-U1*

35 En un reactor de 1 litro equipado con un agitador de ancla, con una entrada de aire (barboteo de aire) y con una sonda termométrica, se introducen: 834,24 g del acrilato hidroxilado AH-1 anterior (1,7845 equivalentes de OH), 2,0 g de BHT, 0,5 g de DOTL. Llevando la mezcla a 60°C, se introducen, en 1 hora, 164,7 g de IPDI (1,4871 equivalentes de NCO) aumentando regularmente la temperatura a 90°C. Se mantiene la mezcla a esta temperatura controlando regularmente el índice de isocianato (INCO), hasta que el valor de este último sea inferior a 0,5 mg de KOH/g. Se obtiene un uretano acrilato de referencia Ref-U1 que tiene las siguientes características:

40 Aspecto: Límpido (visual)  
 Viscosidad a 60°C: 2,2 Pa·s

Referencia 2

*Acrilato hidroxilado AH-2*

45 Se procede como para la referencia AH-1 salvo por la sustitución del pentaeritritol por DiTMP en la misma cantidad molar, siendo el criterio de parada de la esterificación un índice de ácido de la mezcla de reacción de 52 mg de KOH/g (es decir 6,7% de AA residual).

Se obtiene un producto de poliacrilato hidroxilado AH-2 que tiene las siguientes características:

Aspecto: Límpido  
 Viscosidad a 25°C: 1.000 mPa·s

Índice de OH del producto: 120,0 mg de KOH/g

*Uretano acrilato de referencia Ref-U2*

Se procede como para la referencia Ref-U1 salvo por la sustitución del acrilato hidroxilado AH-1 por acrilato hidroxilado AH-2 en la misma cantidad de equivalentes de OH. Se obtiene un uretano acrilato de referencia Ref-U2 que tiene las siguientes características:

Aspecto: Límpido

Viscosidad a 60°C: 2,3 Pa·s

2) Preparación de los productos según la invención

*2.1) Modo de operación para ejemplos según la invención*

Las relaciones r1 y r2 citadas más adelante en los ejemplos corresponden:

- r1, a la relación de equivalentes Acrilato/NH
- r2, a la relación de equivalentes OH/NCO

**Ejemplo 1: Preparación de un uretano aminoacrilato-acrilato (UAmAA-1)**

En un reactor de 1 litro equipado con un agitador de ancla y con una entrada de aire (barboteo de aire para la inhibición de la polimerización radicalica), un embudo de adición y una sonda termométrica, se introducen a temperatura ambiente: 634,66 g de TMPTA (2,144 moles), 2,0 g de EMHQ (2.000 ppm), 2,0 g de TPpTe (2.000 ppm) y 0,2 g de PTZ (200 ppm).

La mezcla de reacción se lleva progresivamente a 50°C hasta la disolución completa de los estabilizantes. Se añaden entonces de forma progresiva a través del embudo de adición (gota a gota durante una hora) 160,81 g de NMEA (2,144 moles; r1 = 3,00). La mezcla de reacción se mantiene a 50°C hasta la conversión completa de las aminas secundarias, es decir hasta un índice de amina total corregido con la tasa de amina terciaria  $I_{AmT} - I_{Am3} < 0,5$  mg de KOH/g, es decir durante aproximadamente 2 horas.

Se añaden entonces 198,33 g de IPDI (0,893 moles; r2 = 1,20) a través del embudo de adición en una hora controlando la exotermia mediante la elevación de temperatura de 50 a 100°C, y luego manteniendo la mezcla de reacción a esta temperatura hasta la estabilización de la viscosidad a 60°C e INCO < 0,3 mg de KOH/g, es decir aproximadamente 4 horas.

Se obtiene un producto UAmAA-1 que tiene las siguientes características:

Aspecto: límpido

Viscosidad: 7,5 Pa·s a 60°C

Tasa de aminoacrilato: 2,16 mEq/g (es decir un índice de amina de 121 mg de KOH/g)

Tasa de acrilato: 4,31 mEq/g

Funcionalidad media en número: 4,80 acrilatos por mol

**Ejemplo 2: Preparación de un uretano aminoacrilato-acrilato (UAmAA-2)**

Se procede como en el ejemplo 1 salvo la sustitución del TMPTA por el DiTMPTA en la misma cantidad molar con r1 = 4,0 y r2 = 1,2.

**Ejemplo 3: Preparación de un uretano aminoacrilato-acrilato (UAmAA-3)**

Se procede como en el ejemplo 1 salvo la sustitución del TMPTA por el PETTA en la misma cantidad molar con r1 = 4,0 y r2 = 1,2.

Las características de estos 3 ejemplos y de los 2 productos de referencia se recogen en la tabla 2 siguiente.

40



Tabla 2: referencias y ejemplos según la invención

Parámetro	Unidad	Ref-U1	Ref-U2	UAmAA-1	UAmAA-2	UAmAA-3
Acrilato a2)		AH-1	AH-2	TMPTA	DiTMPTA	PETTA
Aminoalcohol a1)		-	-	NMEA	NMEA	NMEA
Isocianato b)		IPDI	IPDI	IPDI	IPDI	IPDI
MM1	g/mol	298	412	296	482	352
MM2	g/mol	-	-	75	75	75
MM3	g/mol	222	222	222	222	222
r1		-	-	3	4	4
r2		1,00	1,00	1,20	1,20	1,20
f <sub>a2</sub>	Eq de acrilato/mol	4	4	3	4	4
f <sub>b</sub>	Eq de NCO/mol	2	2	2	2	2
Mn	g/mol	818	1.046	1.112,4	1.558,8	1.246,8
Viscosidad (60°C)	Pa·s	2,2	2,1	7,5	13,0	13,2
t <sub>Aa</sub>	Eq de AmAcr/mol	-	-	2,16	1,54	1,92
f <sub>Acr</sub>	Eq de Acr/mol	6	6	4,80	7,20	7,20
d <sub>A</sub>	mEq de Acr/gramo	7,33	5,74	4,31	4,62	5,77
I <sub>AmT</sub>	mg de KOH/g	0	0	121,0	86,4	108,0

## Métodos de medida y de caracterización

5 **Determinación del aspecto:** se observa visualmente el producto a la luz del día, a través de un frasco de vidrio blanco de 60 ml y se distingue si el producto es:

- Límpido: si no hay ninguna turbidez, es comparable al agua,
- Velado: no permite una visión nítida a través del frasco
- Turbia: frasco opaco, no se puede percibir ninguna imagen a través del frasco.

10 **Determinación de la viscosidad Noury:** En el líquido que se va a caracterizar, se mide el tiempo de recorrido de una bola de acero sometida a su gravedad. La norma AFNOR XP.T51-213 precisa en particular la geometría del recipiente, el diámetro de la bola (2 mm) y el recorrido de la bola (104 mm). En estas condiciones, la viscosidad dinámica es proporcional al tiempo de recorrido de la bola, correspondiendo un tiempo de recorrido de 1 segundo a una viscosidad de 0,1 Pa·s.

15 **Determinación del índice de hidroxilo, I<sub>OH</sub>:** El índice de hidroxilo del producto que se va a caracterizar se expresa en mg de KOH equivalente por gramo de producto. Para ello, se efectúa una dosificación ácido-básica del exceso de anhídrido acético con relación a las funciones hidroxilo en las siguientes condiciones: se disuelve un peso exacto p de producto (aproximadamente 1 gramo) en exactamente 10 ml de disolución acetilante (mezcla de 555 ml de acetato de etilo, 60 ml de anhídrido acético y 7 g de ácido para-toluenosulfónico monohidrato). Se deja reaccionar durante 30 minutos a 90°C. Después de enfriamiento, se añaden aproximadamente 2 ml de agua que se deja reaccionar 2 minutos a temperatura ambiente. Se añaden entonces aproximadamente 10 ml de disolución hidrolizante (mezcla de 600 ml de piridina y 400 ml de agua) que se deja reaccionar durante 5 minutos a temperatura ambiente. Se añaden aproximadamente 60 ml de disolvente (mezcla de 666 ml de n-butanol y 333 ml de tolueno). A continuación se dosifica el exceso de ácido acético (liberado por hidrólisis del anhídrido acético en exceso con relación a las funciones hidroxilo que se van a acetilar) con potasa metanólica de título normal N (Eq/l) exacto de aproximadamente 0,5N. El punto equivalente se detecta con un electrodo combinado (LiCl METROHM referencia 6.0222.100) que controla una bureta automática (aparato de titulación automático "716 DMS Titrimo"® Metrohm) que proporciona el volumen equivalente

$V_E$ . Se realiza también un ensayo en blanco (idéntico al protocolo anterior sin el producto que se va a ensayar) con un volumen equivalente  $V_B$ . Se calcula el índice de hidroxilo ( $I_{OH}$ ) mediante la siguiente fórmula:

$$I_{OH} = I_A + [(V_B - V_E) \cdot N \cdot 56,1/p]$$

siendo  $V_E$  y  $V_B$  en ml, N en Eq/l y p en gramos.

- 5 **Determinación del índice de ácido,  $I_A$ :** El índice de ácido del producto que se va a caracterizar se expresa en miligramos de potasa equivalente por gramo de producto. Para ello, se efectúa una dosificación ácido-básica en las siguientes condiciones: se disuelve un peso exacto p de producto (aproximadamente 10 gramos) en 50 ml de una mezcla de tolueno/etanol (2 vol/1 vol). Después de disolución completa, se dosifica con una disolución de potasa metanólica de título normal N (Eq/l) exacto de aproximadamente 0,1N. El punto equivalente se detecta mediante un
- 10 electrodo combinado que controla una bureta automática (aparato de titulación automático "716 DMS Titrimo"® Metrohm) que suministra el volumen equivalente  $V_E$ . Después de realizar un ensayo en blanco (50 ml de la mezcla tolueno/etanol solo) que permite determinar el volumen equivalente  $V_B$ , se calcula el índice de ácido ( $I_A$ ) mediante la siguiente fórmula:

$$I_A = (V_E - V_B) \cdot N \cdot 56,1/p$$

- 15 siendo  $V_E$  y  $V_B$  en ml, N en Eq/l y p en gramos.

- Determinación del índice de isocianato, ( $I_{NCO}$ ):** El índice de isocianato del producto que se va a caracterizar se expresa en mg de KOH equivalente por gramo de producto. Para ello, se efectúa una retrovaloración ácido-básica del exceso de dibutilamina con relación a las funciones isocianato en las siguientes condiciones: se disuelve un peso exacto p de producto (aproximadamente 1 gramo) en aproximadamente 50 ml de tolueno. Después de disolución completa, se añaden exactamente 15 ml de una disolución de dibutilamina que tenga un título de aproximadamente
- 20 0,15N (disolución de 20 g de dibutilamina en 1.000 ml de tolueno: 20 g/l), y luego se deja reaccionar durante 15 minutos a temperatura ambiente. Se dosifica a continuación el exceso de dibutilamina con una disolución acuosa de ácido clorhídrico de título normal N (Eq/l) exacto de aproximadamente 0,1N. El punto equivalente se detecta mediante un electrodo combinado (LiCl METROHM referencia 6.0222.100) que controla una bureta automática (aparato de titulación automático "716 DMS Titrimo"® Metrohm) que suministra el volumen equivalente  $V_E$ . También se realiza un ensayo en blanco (15 ml de disolución de dibutilamina a la que se han añadido 50 ml de tolueno) con un volumen equivalente  $V_B$ . El índice de isocianato ( $I_{NCO}$ ) se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$I_{NCO} = (V_E - V_B) \cdot N \cdot 56,1/p$$

siendo  $V_E$  y  $V_B$  en ml, N en Eq/l y p en gramos.

- 30 **Determinación del índice de amina total,  $I_{AmT}$ :** Este índice de amina engloba la amina secundaria residual en el curso de la reacción (si es el caso para muestreos), la amina terciaria que eventualmente lleva el aminoalcohol de partida y la amina terciaria del aminoacrilato formado. El índice de amina total del producto que se va a caracterizar se expresa en mg de KOH equivalente por gramo de producto. Para ello, se efectúa una dosificación ácido-básica directa en las siguientes condiciones: se disuelve un peso exacto p de producto (exactamente 1 gramo) en
- 35 aproximadamente 40 ml de ácido acético glacial. Se dosifica la basicidad mediante una disolución de ácido perclórico en ácido acético glacial de título normal N (en Eq/l) exacto de aproximadamente 0,1N. El punto equivalente se detecta con un electrodo de vidrio (lleno de una disolución de perclorato de litio de 1 mol por litro en ácido acético glacial) que controla una bureta automática (aparato de titulación automático "716 DMS Titrimo"® Metrohm) que suministra el volumen equivalente  $V_E$ . El índice de amina total ( $I_{AmT}$ ) se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$I_{AmT} = V_E \cdot N \cdot 56,1/p$$

siendo  $V_E$  en ml, N en Eq/l y p en gramos.

- Determinación del índice de amina terciaria,  $I_{Am3}$ :** El índice de amina terciaria del producto que se va a caracterizar se expresa en miligramos de potasa equivalente por gramo de producto. Para ello, se efectúa una dosificación ácido-básica directa de las funciones amina terciarias (después de que un exceso de anhídrido acético haya convertido las aminas primarias y secundarias en amidas no salificables por el ácido perclórico) en las siguientes condiciones: se introduce un peso exacto p de producto (aproximadamente 1 gramo) en aproximadamente 10 ml de anhídrido acético. Se deja reaccionar durante 5 minutos a temperatura ambiente, y luego se diluye con una adición de aproximadamente
- 45 50 ml de diclorometano. Se dosifica entonces la basicidad mediante una disolución de ácido perclórico en diclorometano de título normal N (en Eq/l) exacto de aproximadamente 0,1N. El punto equivalente se detecta con un electrodo de vidrio (lleno con una disolución de perclorato de litio de 1 mol (1 Eq) por litro en ácido acético glacial) que controla una bureta automática (aparato de titulación automático "716 DMS Titrimo"® Metrohm) que suministra el volumen equivalente  $V_E$ . El índice de amina ( $I_{Am3}$ ) se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$I_{Am3} = V_E \cdot N \cdot 56,1/p$$

siendo  $V_E$  en ml, N en Eq/l y p en gramos.

3) Formulación y evaluación de los revestimientos (barniz) fotorreticulables

3.1) Con una lámpara de fusión

Se realiza la mezcla de composición centesimal siguiente, por simple mezcla a temperatura ambiente:

Acrilato: 96,0

5 DC 1173: 4,0

Se obtiene una formulación para fotorreticulación bajo una lámpara UV de fusión, F-fus cuyos resultados comparativos se recogen en la tabla 3 siguiente.

Tabla 3: Fotorreticulación por lámpara “de fusión”

Parámetro	Unidad	Ref-U1	Ref-U2	UAmAA-1	UAmAA-2	UAmAA-3
Reactividad	m/min	55	10	45	50	60
Dureza Persoz	segundo	320	330	207	251	303
Flexibilidad	mm	>25	>25	10	20	>25
Resistencia acetona	segundo	>300	>300	>300	>300	>300
“Curling”	--a++	--	+	++	+	-
Contracción	%	9,4	6,0	4,5	2,5	4,4

10

3.2) Con una lámpara LED

Se realiza la mezcla de composición centesimal siguiente, por simple mezcla a temperatura ambiente:

Acrilato: 94,5

TPO: 2,5

15 DETS: 3,0

Se obtiene una formulación para fotorreticulación bajo una lámpara LED F-led cuyos resultados comparativos se recogen en la siguiente tabla 4.

Tabla 4: Fotorreticulación por lámpara de “LED”

Parámetro	Unidad	Ref-U1	UAmAA-1	UAmAA-2	UAmAA-3
Reactividad	m/min	5	40	20	55
Dureza Persoz	segundo	333	245	274	292
Flexibilidad	mm	25	8	10	16
Resistencia a la acetona	segundo	300	300	300	300

20 Ensayos y métodos utilizados

**Determinación de la reactividad con lámpara de fusión:** la formulación F-fus se aplica en una película de 12 µm sobre una tarjeta de contraste (“Penoparc chart form 1B”® Leneta), y luego se reticula por medio de una lámpara de fusión de Hg a 120 W/cm<sup>2</sup>. Se mide la velocidad mínima de paso necesaria (en m/min) para obtener una película seca al tacto.

25 **Determinación de la reactividad con lámpara LED:** la formulación F-led se aplica en una película de 12 µm sobre una tarjeta de contraste (“Penoparc chart form 1B”® Leneta), y luego se reticula por medio de una lámpara LED de

longitud de onda  $\lambda = 395 \text{ nm}$  a  $12 \text{ W/cm}^2$ . Se mide la velocidad mínima de paso necesaria (en m/min) para obtener una película seca al tacto.

Para los siguientes ensayos de dureza, flexibilidad y resistencia a la acetona, las películas fotorreticuladas se dejan en una sala climatizada ( $T = 23^\circ\text{C}$ ) durante 24 horas después de reticulación y antes de las medidas.

- 5 **Determinación del “Curling”:** la formulación se aplica en una película de  $12 \mu\text{m}$  sobre una tarjeta de contraste (“Penoparc chart form 1B”® Leneta), y luego se reticula por medio de una lámpara de fusión de Hg a  $120 \text{ W/cm}$  a  $5 \text{ m/min}$  para obtener una película seca al tacto.

Se evalúa a continuación de forma comparativa (semi-cuantitativa) la curvatura de las tarjetas Leneta:

Muy curvada (--)

- 10 Curvada (-)

Ligeramente curvada (+)

Plana (++)

Determinación de la contracción

- 15 **Preparación de la película:** La formulación se aplica en una película de  $200 \mu\text{m}$  sobre un sustrato siliconado anti-adherente, y luego se pre-reticula con UV mediante una lámpara de fusión de Hg a  $120 \text{ W/cm}$  a  $50 \text{ m/min}$ . La película obtenida de esta forma se despegar del sustrato, y luego se coloca entre 2 placas de vidrio para reticulación completa por 5 pasos a  $5 \text{ m/min}$  por UV por medio de una lámpara de fusión de Hg a  $120 \text{ W/cm}$ .

- 20 **Medidas de las densidades:** Se mide la densidad  $d_m$  del acrilato monómero antes de reticulación (líquido, a  $25^\circ\text{C}$ ) con un picnómetro, y luego la densidad  $d_p$  del polímero después de reticulación tal como se ha descrito anteriormente (sólido, a  $25^\circ\text{C}$ ) por medio de una balanza Mettler Toledo XS204 DeltaRange®.

**Cálculo de la contracción volúmica:** la contracción volúmica  $R_v$  se calcula por medio de la siguiente fórmula:

$$R_v (\%) = 100 \cdot (d_p - d_m) / d_p.$$

- 25 **Determinación de la dureza Persoz según la norma ISO 1522:** La formulación que se va a examinar se aplica en una película de  $100 \mu\text{m}$  sobre una placa de vidrio y se reticula con una lámpara de fusión de Hg a  $120 \text{ W/cm}$  a una velocidad de  $8 \text{ m/min}$ .

Se mide el número de oscilaciones antes del amortiguamiento de las oscilaciones (pasos de  $12^\circ$  a  $4^\circ$  de amplitud) de un péndulo en contacto con la placa de vidrio revestida, según la norma ISO 1522.

- 30 **Determinación de la flexibilidad:** la formulación se aplica en una película de  $100 \mu\text{m}$  sobre una placa de acero liso de  $25/10 \text{ mm}$  de espesor (D-46® Q-Panel), y luego se reticula con una lámpara de fusión de Hg a  $120 \text{ W/cm}$  con una velocidad de  $8 \text{ m/min}$ .

Se curva la placa revestida sobre mandriles cilíndricos según la norma ISO 1519. Se expresa el resultado mediante el valor (en mm) del radio de curvatura más pequeño que se pueda aplicar al revestimiento sin que se fisure ni se despegue del soporte.

- 35 **Determinación de la resistencia a la acetona:** La formulación se aplica en una película de  $12 \mu\text{m}$  sobre una placa de vidrio, y luego se reticula con una lámpara de fusión de Hg a  $120 \text{ W/cm}$  con una velocidad de  $8 \text{ m/min}$ . Se frota el revestimiento con un paño empapado con acetona. El resultado es el tiempo (expresado en segundos) más allá del cual la película se despegar y/o se disgrega.

- 40 **Cálculo de la masa molecular media en número,  $M_n$ :** La masa molecular media del UAmAA se da en g/mol (Dalton) mediante la siguiente fórmula:

$$M_n = r_1 \cdot r_2 / f_a^2 \cdot f_b \cdot MM_1 + r_2 \cdot f_b \cdot MM_2 + MM_3$$

siendo  $MM_1$ ,  $MM_2$  y  $MM_3$  las masas molares respectivas del acrilato a2), de la amina hidroxilada (aminoalcohol) a1) y del poliisocianato b).

Cálculo de la funcionalidad media en número de acrilato (en Eq acrilato/mol):

- 45  $f_{Ac} = r_2 \cdot f_b \cdot (r_1 - 1)$

Cálculo de la tasa de grupo aminoacrilato (en mEq/g):

$$t_{Aa} = 1.000 \cdot r_2 \cdot fb / M$$

Cálculo de la densidad del acrilato (en mEq/g):

$$d_A = 1.000 \cdot r_2 \cdot fb(r_1 - 1) / M$$

## REIVINDICACIONES

- 1.- Uretano aminoacrilato-acrilato caracterizado por que comprende al menos dos funciones uretano ligadas a un grupo aminoacrilato, siendo este último portador de uno o varios grupos acrilato, preferentemente de al menos 2 y más preferentemente de al menos 3 grupos acrilato y por que deriva de la reacción de a) un aminoacrilato hidroxilado portador de uno o varios grupos acrilato con b) un poliisocianato, estando los grupos hidroxilo en exceso con relación a los grupos isocianato del poliisocianato b) donde,
- dicho aminoacrilato a) es el producto de adición de a1), un aminoalcohol portador de un grupo hidroxilo y de un grupo amino secundario y opcionalmente portador a la vez de un grupo amino secundario y terciario, a a2) al menos un acrilato multifuncional de funcionalidad o de funcionalidad media en número de acrilatos  $fa_2$ , que va de 2 a 6 por mol, estando a2) en exceso estequiométrico de grupos acrilato con relación a los grupos amino secundario -NH de dicho aminoalcohol a1), con una relación  $r_1$  de grupos  $r_1 = \text{acrilato}/\text{NH} > 1$ , en particular de al menos 1,2, más particularmente de al menos 1,5 y todavía más particularmente de al menos 2,
  - la relación  $r_2$  de grupos  $r_2 = \text{OH}/\text{NCO} > 1$  y hasta 1,4, en particular va de 1,05 a 1,4 y preferentemente de 1,05 a 1,2,
  - dicho uretano aminoacrilato-acrilato contiene una tasa  $t_{Aa}$  de grupos aminoacrilato, expresada en miliequivalentes por gramo (mEq/g) de dicho uretano aminoacrilato-acrilato, que va de 0,3 a 6,0, preferentemente de 0,4 a 5,0 y más preferentemente de 0,6 a 4,0.
- 2.- Uretano aminoacrilato-acrilato según la reivindicación 1, caracterizado por que tiene una densidad  $d_A$  de grupos acrilato que va de 0,4 a 12,0, preferentemente de 1,3 a 12, más preferentemente de 2 a 12 mEq/g de dicho uretano aminoacrilato-acrilato
- 3.- Uretano aminoacrilato-acrilato según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que tiene una funcionalidad media en número de acrilatos  $f_{Ac}$  que va de 0,4 a 60, preferentemente de 1 a 15, más preferentemente de 2 a 15, más preferentemente de 3 a 10 acrilatos por mol de dicho uretano aminoacrilato-acrilato.
- 4.- Uretano aminoacrilato-acrilato según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la relación  $r_1$  de grupos  $r_1 = \text{acrilato}/\text{NH}$  varía de  $fa_2/(fa_2-1)$  a  $2 \cdot fa_2$ , preferentemente de  $fa_2/(fa_2-2)$  a  $1,5 \cdot fa_2$  cuando  $fa_2$  es de al menos 3, siendo  $fa_2$  la funcionalidad o funcionalidad media en número, si es mezcla, de dicho acrilato a2) expresada en acrilato/mol de a2).
- 5.- Uretano aminoacrilato-acrilato según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que dicho poliisocianato b) tiene una funcionalidad  $f_b$  o funcionalidad media en número que va de 2 a 4, preferentemente de 2 a 3,5.
- 6.- Uretano aminoacrilato-acrilato según la reivindicación 5, caracterizado por que dicho poliisocianato se selecciona entre los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o sus derivados trimeros de biuret o triisocianuratos o dichos poliisocianatos modificados con alofanatos.
- 7.- Uretano aminoacrilato-acrilato según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que dicho aminoalcohol a1), se selecciona entre los aminoalcoholes definidos por la siguiente fórmula general:  $R_1\text{-NH-R}_2\text{-OH}$ , siendo  $R_1$  alquilo de  $C_1$  a  $C_4$  y siendo  $R_2$  un alquileo de  $C_2$  a  $C_{12}$ , preferentemente de  $C_2$  a  $C_6$  o cicloalquileo o aralquileo.
- 8.- Uretano aminoacrilato-acrilato según la reivindicación 7, caracterizado por que dicho aminoalcohol se elige entre: N-metiletanolamina, N-isobutiletanolamina, N-etiletanolamina, N-butiletanolamina y N-(2-hidroxietil)piperazina.
- 9.- Uretano aminoacrilato-acrilato según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicho acrilato multifuncional a2) es un monómero de acrilato multifuncional que es un éster de acrilato de un alquilenopoliol de  $C_2$  a  $C_{10}$ , pudiendo comprender dicho alquileo un enlace éter o de un poliolo cicloalifático, teniendo dichos polioles una funcionalidad que va de 2 a 6.
- 10.- Uretano aminoacrilato-acrilato según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que dicho acrilato multifuncional a2) es una mezcla de al menos dos acrilatos multifuncionales y opcionalmente dicho aminoalcohol a1) también es una mezcla de al menos dos aminoalcoholes.
- 11.- Uretano aminoacrilato-acrilato según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que tiene una viscosidad a 60°C medida por el método Noury según la norma AFNOR XP.T51-213 que varía de 1 a 20 y preferentemente de 5 a 15 Pa·s.
- 12.- Procedimiento de preparación de un uretano aminoacrilato-acrilato según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
- i) preparación de dicho aminoacrilato hidroxilado a) por reacción de adición de Michael de dicho aminoalcohol a1) con dicho acrilato multifuncional a2), estando este último en exceso estequiométrico con relación a los

grupos NH de dicho aminoalcohol a1), siendo la relación de grupos  $r1 = \text{acrilatos}/\text{N-H} > 1$ , en particular de al menos 1,2, más particularmente de al menos 1,5 y todavía más particularmente de al menos 2,0,

ii) reacción de dicho aminoacrilato a) de la etapa i) con dicho poliisocianato b), con una relación  $r2 = \text{OH}/\text{NCO}$  que va de 1,05 a 1,40 preferentemente de 1,05 a 1,20, para obtener dicho uretano aminoacrilato-acrilato.

- 5 13.- Composición reticulable de ligante orgánico, caracterizada por que comprende como ligante al menos un uretano acrilato según una de las reivindicaciones 1 a 11 u obtenido mediante un procedimiento según la reivindicación 12.
- 14.- Composición según la reivindicación 13, caracterizada por que comprende además de dicho ligante al menos un diluyente reactivo elegido entre los monómeros de (met)acrilatos mono- o multifuncionales, preferentemente entre los monómeros de acrilatos multifuncionales, más particularmente teniendo dichos monómeros multifuncionales una
- 10 funcionalidad que va de 2 a 6, preferentemente de 2 a 4.
- 15.- Composición según la reivindicación 14, caracterizada por que es reticulable mediante radiación o por vía peróxido o por vía mixta o mediante adición de Michael con una poliamina.
- 16.- Composición según la reivindicación 14 ó 15, caracterizada por que es reticulable mediante radiación, elegida entre UV, LED, láser o haz de electrones, en particular LED.
- 15 17.- Composición según una de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizada por que se trata de una composición de revestimiento, en particular de tinta, barniz, pintura o adhesivo o una composición para impresión 3D o para fabricación de objetos 3D por capas sucesivas, agentes de estanqueidad, sellado químico, hormigón o material compuesto.
- 18.- Utilización de un uretano aminoacrilato-acrilato según una de las reivindicaciones 1 a 11 u obtenido mediante un procedimiento según la reivindicación 12 en composiciones reticulables.
- 20 19.- Utilización según la reivindicación 18, caracterizada por que se refiere a revestimientos, impresión 3D, fabricación de objetos 3D por capas sucesivas, agentes de estanqueidad, sellado químico, hormigón o materiales compuestos.
- 20.- Utilización según la reivindicación 18 ó 19, caracterizada por que dicho uretano aminoacrilato-acrilato se utiliza como agente sinérgico de reticulación en composiciones reticulables mediante radiación, en particular UV, láser o LED, en particular LED.
- 25 21.- Utilización según una de las reivindicaciones 18 a 20, caracterizada por que dicho uretano aminoacrilato-acrilato se utiliza como ligante agente sinérgico de reticulación mediante UV.
- 22.- Producto acabado reticulado, caracterizado por que deriva de la reticulación de al menos un uretano aminoacrilato-acrilato según una de las reivindicaciones 1 a 11 u obtenido mediante el procedimiento según la reivindicación 12 o de una composición reticulable que lo contiene según una de las reivindicaciones 13 a 17.
- 30 23.- Producto según la reivindicación 22, caracterizado por que se elige entre: revestimiento, en particular pintura, barniz, tinta o adhesivo, o entre un producto obtenido por impresión 3D, producto 3D obtenido por capas sucesivas, junta de estanqueidad o de sellado químico u hormigón o material compuesto.