

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 802**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08F 283/01 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/72 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2010 E 10702610 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 2396356**

54 Título: **Sistemas de recubrimiento acuosos a base de uretanoacrilatos físicamente secantes**

30 Prioridad:

13.02.2009 DE 102009008950

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

23.12.2013

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**SOMMER, STEFAN;
BLUM, HARALD;
LIPPEMEIER, JÜRGEN y
FERNANDEZ, MIGUEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 435 802 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

Sistemas de recubrimiento acuosos a base de uretanoacrilatos físicamente secantes.

5 La presente invención se refiere a sistemas de recubrimiento endurecibles por radiación a base de dispersiones de poliuretano acuosas, a un procedimiento para su preparación, al uso de los sistemas de recubrimiento como barnices y/o adhesivos, así como a objetos y sustratos provistos de estos barnices y/o adhesivos.

10 Los sistemas de recubrimiento acuosos endurecibles por radiación a base polímeros de poliuretano se usan en el recubrimiento, entre otros materiales, de madera, plásticos y cuero, y se caracterizan por una serie de propiedades positivas tales como una buena resistencia a productos químicos y estabilidad mecánica. Una ventaja particular es el endurecimiento en segundos de la capa de cubierta de poliuretano por reticulación transversal de los enlaces dobles etilénicos contenidos en el polímero con ayuda de radiación muy energética.

15 Para muchas aplicaciones, tales como, por ejemplo, en el barnizado de madera/muebles o plásticos, tiene un papel extraordinariamente importante un secado físico intenso, después de eliminar el agua en forma de vapor y antes del endurecimiento por radiación. Así, recubrimientos que después de eliminar el agua en forma de vapor son resistentes al uso y ala adherencia y aún no se han endurecido por radiación, pueden apilarse y someterse a carga mecánica de múltiples formas.

20 Para barnices pigmentados, se tiene otra ventaja importante cuando los recubrimientos también son ya resistentes al uso y a la adherencia en estado no endurecido por radiación. Los pigmentos, tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, dispersan y absorben la radiación UV y pueden hacer, en caso de un contenido alto de pigmentos, que la polimerización inducida por radiación no se realice de forma completa en capas de barniz más profundas. En sistemas que antes del endurecimiento por radiación son aún pegajosos, esto hace que se encuentre después del endurecimiento por radiación una capa blanda o aún viscosa debajo de la capa superior endurecida. Las consecuencias son una adherencia mala al sustrato y una mala resistencia frente a productos químicos y agentes colorantes. Si la capa inferior de un barniz pigmentado, a pesar de un endurecimiento por radiación insuficiente, es estable y no pegajosa, mejoran tanto la adherencia como la estabilidad.

25 Los requisitos para sistemas de recubrimiento modernos son muy numerosos. Por lo tanto, no solo es ventajoso que los sistemas de recubrimiento endurecibles por radiación, después de un secado físico, sean resistentes a la adherencia y al uso, además se debería obtener después de un endurecimiento por radiación una película que se caracterice por una resistencia elevada a productos químicos y una buena capacidad de carga mecánica.

30 En el documento DE-A 2912574 se describen oligómeros de uretano dispersables en agua terminados en grupos acilo que están formados por poliisocianatos, ácidos di- o trimetilcarboxílicos, politetrametilendioles, policaprolactonapoliolios y acrilatos monohidroxifuncionales. Estos oligómeros de uretano se usan como recubrimientos textiles, destacando por una flexibilidad, elasticidad y resistencia a la tracción particulares.

35 El documento EP-A 98752 describe un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de poliuretano que se obtienen por reacción de dioles con grupos ionizables, poliesterpolioliolios, polieterpolioliolios, diisocianatos y acrilatos monohidroxifuncionales.

40 En el documento EP-A 181486 se reivindican dispersiones acuosas de oligoureтанos reticulables por radiación UV para la fabricación de revestimientos de barniz de alto brillo para cuero que contienen polieter-, poliester-, polilactona-, policarbonatodiolios, compuestos aniónicos o no iónicos mono- o difuncionales respecto a grupos isocianato, diisocianatos, diaminas y/o dioles de bajo peso molecular y acrilatos monohidroxifuncionales. Estos sistemas son muy flexibles y elásticos.

En el documento EP-A 209684 se describen emulsiones acuosas a base de uretanoureaacrilatos iónicos que se caracterizan porque están constituidos por poliisocianatos cicloalifáticos, acrilatos de hidroxialquilo, poliesterpolioliolios, polieterpolioliolios y sales de sodio de ácidos aminocarboxílicos y se preparan mediante el procedimiento de la acetona.

45 En documento EP-A 392352 describe dispersiones acuosas de poliuretanos reticulables por radiación muy energética para el recubrimiento de sustratos flexibles. Estos están constituidos por poliisocianatos, polioliolios de alto peso molecular, polioliolios de bajo peso molecular, poliaminas, aminoalcoholes, un compuesto OH- o NH-funcional con un grupo ionizable, polieterpolioliolios monofuncionales y compuestos con grupos etilénicamente insaturados y al menos un grupo hidroxilo.

50 Las cinco patentes mencionadas anteriormente se caracterizan porque proporcionan sistemas para recubrimientos flexibles y elásticos con textiles como sustrato preferente. Los poliesterpolioliolios, formados a partir de polioliolios y/o ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena larga, se usan como componentes estructurales que confieren flexibilidad. El secado físico de los sistemas descritos es insuficiente y la resistencia frente a productos químicos también es insuficiente. Esto se manifiesta en particular en formulaciones pigmentadas.

55 En el documento EP-A 704469 se describen poliuretanos endurecibles por radiación dispersables en agua constituidos por a) poliisocianatos, b) poliesterpolioliolios, c) polioliolios de bajo peso molecular, d) compuestos con al

5 menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo carboxilo, e) un compuesto con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo insaturado copolimerizable y, dado el caso, f) una amina al menos difuncional. A este respecto, para la preparación del poliuretano deben hacerse reaccionar al menos los componentes a), b) y e) en una etapa. Debido a que estos sistemas se usan particularmente en el recubrimiento de textiles, deben ser muy flexibles.

10 Aunque pueden prepararse según el estado de la técnica dispersiones de poliuretano endurecibles por radiación con ayuda de poliesterpolioles, se han usado hasta la fecha preferentemente como componentes estructurales flexibles poliesterpolioles, formándose los poliésteres a partir de polioles y/o ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena larga. Dichos poliesterpolioles que confieren flexibilidad son causantes, como componentes en una dispersión de poliuretano endurecible por radiación, de un secado físico reducido y de una resistencia insuficiente frente a agentes colorantes y disolventes, en particular en formulaciones pigmentadas.

15 Un objetivo era proporcionar sistemas de recubrimiento endurecibles por radiación que posibiliten un secado físico rápido, después del secado sean resistentes al bloqueo y después del endurecimiento por radiación posibiliten la formación de películas muy duras y resistentes a productos químicos. Sin embargo, las películas no deben ser frágiles y deben ser además lo suficientemente flexibles. Deben servir para barnices transparentes y pigmentados.

20 Sorprendentemente, se ha hallado que las dispersiones acuosas endurecibles por radiación de poliuretanoacrilatos, después de un periodo de secado rápido, dan recubrimientos resistentes a la adherencia cuando estas contienen poliesterpolioles a base de ácidos di- y/o tricarboxílicos y dioles alifáticos con 2 a 4 átomos de carbono o trioles alifáticos. Además, las películas de estas dispersiones alcanzan tanto en barnices transparentes como también en barnices pigmentados, después de un endurecimiento por radiación, una dureza pendular alta y se ha comprobado que son muy resistentes frente a productos químicos y agentes colorantes.

La invención se refiere a dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos (i) que contienen como componentes estructurales

- 25 A) uno o varios compuestos de alcoholes monohidroxifuncionales que contienen grupos (met)acrilato,
- B) poliesterpolioles constituidos por
 - B1) dioles alifáticos con 2 a 4 átomos de carbono entre ambas funciones OH y/o trioles alifáticos y
 - B2) ácidos di- y/o tricarboxílicos aromáticos,
- C) dado el caso polioles distintos de A y B,
- 30 D) uno o varios compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y adicionalmente grupos no iónicos, iónicos o capaces de formar grupos iónicos, que actúan como dispersantes para la dispersión de poliuretano,
- E) poliisocianatos orgánicos,
- F) dado el caso compuestos distintos de A a D con al menos un grupo reactivo frente a isocianato.

35 "(Met)acrilato" se refiere en el marco del presente documento a funciones acrilato o metacrilato correspondientes o a una mezcla de ambas.

Opcionalmente la dispersión contiene un componente ii, tratándose de un diluyente reactivo que presenta un grupo polimerizable por radicales.

40 El componente estructural A) y, dado el caso, el componente (ii), se usan, a este respecto, en cantidades tales que el contenido de enlaces dobles copolimerizables por radicales sea de entre 0,5 y 6,0, preferentemente entre 1,0 y 5,5, de modo particularmente preferente entre 1,5 y 5,0, mol/kg de los componentes no acuosos de la dispersión.

El componente estructural B se usa en una proporción del 5-75, preferentemente del 10-50, de modo particularmente preferente del 15-40 % en peso, sumando los componentes A a F el 100 % en peso.

El componente ii se usa en una proporción del 0-65, preferentemente del 0-40, de modo particularmente preferente del 0-35 % en peso, sumando los componentes A a F el 100 % en peso.

45 El componente A contiene alcoholes monohidroxifuncionales que contienen grupos (met)acrilato. Dichos alcoholes monohidroxifuncionales que contienen grupos insaturados son, por ejemplo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, modificaciones prolongadas con caprolactona de (met)acrilato de 2-hidroxietilo tales como Pemcure® 12A (Cognis, DE), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, los di-, tri- o penta(met)acrilatos monohidroxifuncionales en promedio de alcoholes polihidroxílicos tales como
50 trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol o trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol etoxilados, propoxilados o alcoxilados o sus mezclas técnicas.

Además, también pueden usarse alcoholes que se pueden obtener a partir de la reacción de ácidos que contienen enlaces dobles con compuestos epoxi monoméricos que dado el caso contienen enlaces dobles tales como alcoholes monohidroxifuncionales que contienen grupos (met)acrilato. Los productos de reacción preferentes se seleccionan del grupo de ácido (met)acrílico con (met)acrilato de glicidilo o del éster glicídico de ácido monocarboxílico saturado terciario. Ácidos monocarboxílicos saturados terciarios son ácido 2-dimetilbutírico, ácido etilmetilbutírico, etilmetilpentanoico, etilmetilhexanoico, etilmetilheptanoico y/o etilmetiloctanoico.

Como alcoholes monohidroxifuncionales que contienen grupos (met)acrilato son preferentes (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, triacrilato de pentaeritrol, pentaacrilato de dipentaeritrol y el producto de adición de éster glicídico del ácido etilmetilheptanoico con ácido (met)acrílico y sus mezclas técnicas. Es muy particularmente preferente el (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo.

Los alcoholes (A) que contienen grupos (met)acrilato monohidroxifuncionales pueden usarse tanto solos como también en forma de mezclas.

El componente B es un poliéster hidroxifuncional, que está construido a partir de dioles alifáticos con 2 a 4 átomos de carbono entre ambas funciones OH (B1), tales como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol y/o 1,4-butanodiol, y/o trioles alifáticos (B1), tales como, por ejemplo, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, glicerina y/o aceite de ricino, así como ácidos di- y/o tricarboxílicos (B2), tales como, por ejemplo, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y/o ácido trimelítico, así como los anhídridos de los ácidos mencionados.

Unidades estructurales preferentes para los poliesterpolioles (B) son 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerina y/o aceite de ricino (B1) así como ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico y/o ácido tereftálico (B2).

Unidades estructurales particularmente preferentes para los poliesterpolioles (B) son 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol y/o trimetilolpropano (B1) así como ácido ftálico y/o ácido tereftálico (B2).

El componente estructural B) presenta un índice de OH de 20-500, preferentemente de 40-400 y de modo particularmente preferente de 70-390 mg de KOH/g de sustancia.

El componente C) contiene mono-, di- y/o trioles monoméricos en cada caso con un peso molecular de 32 a 240 g/mol, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, 2-butanol, 2-etilhexanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano) hidratado, éster 2,2-dimetil-3-hidroxi-propílico del ácido 2,2-dimetil-3-hidroxi-propiónico, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano y/o trimetilolbutano. Son preferentes neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol y/o trimetilolpropano.

Además, el componente C puede contener compuestos oligoméricos y/o poliméricos hidroxifuncionales, aunque estos son poco preferentes, debido a que mediante los mismos se logra una flexibilidad que suprime de nuevo el efecto endurecedor del componente B), al menos parcialmente. Estos compuestos hidroxifuncionales oligoméricos y/o poliméricos son, por ejemplo, poliésteres, policarbonatos, poliéteres C2, C3 y/o C4, polieterésteres, policarbonatopoliésteres con una funcionalidad de 1,0 a 3,0, en cada caso con un promedio en peso de la masa molar M_w en el intervalo de 300 a 4000, preferentemente de 500 a 2500 g/mol.

Poliesteralcoholes hidroxifuncionales son aquellos a base de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos con di- o trioles monoméricos, tal como se han enumerado ya como componente C, así como poliesteralcoholes a base de lactona.

Polieteroles hidroxifuncionales se pueden obtener, por ejemplo, mediante polimerización de éteres cíclicos o mediante reacción de óxidos de alquileo con una molécula iniciadora.

Policarbonatos hidroxifuncionales son policarbonatos terminados en hidroxilo, los policarbonatos que pueden obtenerse mediante reacción de dioles, dioles modificados con lactona o bisfenones, por ejemplo, bisfenol A, con fosgeno o diésteres de ácido carbónico tales como carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo.

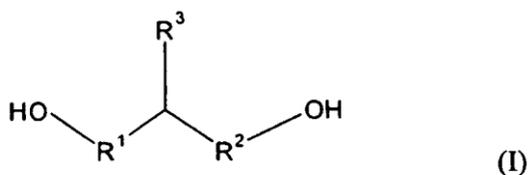
El componente D comprende grupos iónicos que pueden ser de naturaleza bien catiónica o bien aniónica y/o grupos hidrófilos no iónicos. Compuestos con actividad dispersante catiónicos, aniónicos o no iónicos son los que contienen, por ejemplo, grupos sulfonio, amonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato, fosfonato o los grupos que pueden transformarse en los grupos anteriores mediante formación de sal (grupos potencialmente iónicos) o grupos poliéter y que pueden introducirse a través de grupos reactivos con isocianato presentes en la macromolécula. Los grupos reactivos con isocianato adecuados preferentes son grupos hidroxilo y amino.

Compuestos aniónicos o potencialmente aniónicos (D) adecuados son, por ejemplo, ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos, ácidos mono- y dihidroxiofosfónicos, ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales, tales como

- ácidos dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)-alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiaminopropil- o butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiaminoetilsulfónico, ácido 3-(ciclohexilamino)propano-1-sulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de isoforondiamina (1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano o IPDA) y ácido acrílico (documento EP-A 916 647, ejemplo 1), el aducto de bisulfito de sodio con buten-2-diol-1,4-polietersulfonato y el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, tal como se describe en el documento DE-A 2 446 440 en las páginas 5-9, fórmula I-III. Componentes catiónicos o que pueden transformarse en grupos catiónicos adecuados son etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 2-propanolamina, dipropanolamina, tripropanolamina, N-metiletanolamina, N-metil-dietanolamina y N, N-dimetiletanolamina.
- 5
- 10 Compuestos iónicos o potencialmente iónicos (D) particularmente preferentes son los que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos, tales como ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido 3-(ciclohexilamino)propano-1-sulfónico, el producto de adición de isoforondiamina y ácido acrílico (documento EP 916 647 A1, ejemplo 1), ácido hidroxipiválico y/o ácido dimetilolpropiónico, así como los que presentan aminas terciarias, tales como trietanolamina, tripropanolamina, N-metildietanolamina y/o N,N-dimetiletanolamina.
- 15 Compuestos iónicos o potencialmente iónicos (D) muy particularmente preferentes son ácido hidroxipiválico y/o ácido dimetilolpropiónico.

Son compuestos hidrofílicos de forma no iónica adecuados, por ejemplo, polioxialquilenéteres que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen una proporción de ≥ 30 % en peso a ≤ 100 % en peso de unidades estructurales derivadas de óxido de etileno. Se consideran poliéteres construidos de forma lineal de una funcionalidad de entre ≥ 1 y ≤ 3 , pero también compuestos de la fórmula general (I),

20



en la que

R1 y R2 significan independientemente uno de otro en cada caso un resto divalente alifático, cicloalifático o aromático con 1 a 18 átomos de C, que pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno y/o de nitrógeno y R3 representa un resto de poli(óxido de etileno) terminado en alcoxi.

25

Compuestos hidrofílicos no iónicos son, por ejemplo, también, poli(óxido de alquileo)polieteralcoholes monohidroxílicos que presentan en promedio estadístico ≥ 5 a ≤ 70 , preferentemente ≥ 7 a ≤ 55 unidades de óxido de etileno por molécula, tales como los que pueden obtenerse por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas.

Son moléculas iniciadoras adecuadas, por ejemplo, alcoholes monohidroxílicos saturados tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles o hidroxiciclohexanoles isoméricos, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico, dietilenglicol-monoalquiléteres tales como, por ejemplo, dietilenglicolmonobutiléter, alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1-dimetilalílico o alcohol oleico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, n-metil- y n-etilciclohexilamina o dicitlohexilamina, así como aminas heterocíclicas secundarias tales como morfina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Las moléculas iniciadoras preferentes son alcoholes monohidroxílicos saturados. De modo particularmente preferente se usa como molécula iniciadora dietilenglicolmonobutiléter.

30

35

40

Óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son en particular óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden usarse en secuencia discrecional o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

Los poli(óxido de alquileo)-polieteralcoholes son poli(óxido de etileno)-poliéteres puros o poli(óxido de etileno)-poliéteres mixtos, cuyas unidades de óxido de alquileo comprenden ≥ 30 % en moles, preferentemente ≥ 40 % en moles de unidades de óxido de etileno. Compuestos no iónicos preferentes son poli(óxido de alquileo)poliéteres mixtos monofuncionales que presentan ≥ 40 % en moles de unidades de óxido de etileno y ≤ 60 % en moles de unidades de óxido de propileno.

45

Los ácidos mencionados en el componente D) se transforman mediante reacción con agentes de neutralización tales como trietilamina, etil-diisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoniaco, N-etilmorfina, LiOH, NaOH y/o KOH en las sales correspondientes. El grado de neutralización se encuentra, a este respecto,

50

preferentemente entre el 50 y el 125 %.

5 Las bases mencionadas en el componente D se transforman en las bases correspondientes mediante reacción con agentes de neutralización tales como, por ejemplo, ácidos inorgánicos tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico y/o ácido sulfúrico, y/o ácidos orgánicos tales como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico y/o p-toluenosulfónico. El grado de neutralización se encuentra, a este respecto, preferentemente entre el 50 y el 125 %.

Los compuestos mencionados en el componente D también pueden usarse en mezclas.

La hidrofiliación iónica y la combinación de hidrofiliación iónica y no iónica son preferentes frente a la hidrofiliación no iónica pura.

10 El componente E son poliisocianatos seleccionados del grupo de poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos o mezclas de dichos poliisocianatos. Poliisocianatos adecuados son, por ejemplo, 1,3-ciclohexanodiiisocianato, 1-metil-2,4-diiisocianatociclohexano, 1-metil-2,6-diiisocianatociclohexano, tetrametilendiiisocianato, 4,4'-diiisocianatodifenilmetano, 2,4'-diiisocianatodifenilmetano, 2,4-diiisocianatotolueno, 2,6-diiisocianatotolueno, α , α , α , ' α , ' α , '-tetra- metil-m- o p-xililendiiisocianato, 1,6-hexametilendiiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiiisocianato o IPDI), 4,4'-diiisocianato-diciclohexilmetano, 4-isocianatometil-1,8-octano-diiisocianato (triisocianatononano, TIN) (documento EP-A 928 799), así como sus mezclas. También son adecuados homólogos u oligómeros de estos poliisocianatos enumerados con grupos biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminooxadiazindiona y/o uretdiona, sus mezclas entre sí, así como mezclas con los poliisocianatos mencionados anteriormente. Son preferentes 1,6-hexametilendiiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiiisocianato o IPDI) y 4,4'-diiisocianato-diciclohexilmetano, así como mezclas entre sí. También son preferentes homólogos u oligómeros de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiiisocianato o IPDI) y 4,4'-diiisocianato-diciclohexilmetano con grupos biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminooxadiazindiona y/o uretdiona, sus mezclas entre sí, así como mezclas con los poliisocianatos preferentes mencionados anteriormente.

25 Para aumentar la masa molar se usan mono- y diaminas y/o aminoalcoholes mono- o difuncionales como componente F. Las diaminas adecuados son las que son reactivas frente a los grupos isocianato como agua, ya que la prolongación del poliesteruretano(met)acrilato se realiza dado el caso en medio acuoso. Son particularmente preferentes las diaminas seleccionadas del grupo de etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isoforondiamina, 1,3- y 1,4-fenilendiamina, 4,4'-difenilmetanodiamina, poli(óxidos de etileno) aminofuncionales, poli(óxidos de propileno) aminofuncionales (conocidos con la denominación Jeffamin[®] serie-D [Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Bélgica]) e hidrazina. Es muy particularmente preferente la etilendiamina.

Las monoaminas preferentes se seleccionan del grupo de butilamina, etilamina y aminas de la serie M de Jeffamin[®] (Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Bélgica), poli(óxidos de etileno) aminofuncionales, poli(óxidos de propileno) aminofuncionales y/o aminoalcoholes.

35 El componente ii son diluyentes reactivos, por los que se entiende compuestos que contienen al menos un grupo polimerizable por radicales, preferentemente grupos acrilato o metacrilato, y preferentemente no contienen ningún grupo reactivo frente a grupos isocianato o hidroxilo.

Los compuestos (ii) preferentes presentan de 2 a 6, de modo particularmente preferente de 4 a 6, grupos (met)acrilato.

40 Los compuestos (ii) particularmente preferentes presentan un punto de ebullición superior a 200 °C a presión normal.

Se describen en general diluyentes reactivos en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. II, capítulo III: Reactive Diluents for UV & EB Curable Formulations, Wiley and SITA Technology, Londres 1997.

45 Diluyentes reactivos son por ejemplo, los alcoholes esterificados totalmente con ácido (met)acrílico metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, 2-butanol, 2-etilhexanol, dihidrodiciclopentadienol, alcohol tetrahidrofurfurílico, 3,3,5-trimetilhexanol, octanol, decanol, dodecanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A (2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano) hidratado, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, así como derivados etoxilados y/o propoxilados de los alcoholes mencionados y las mezclas técnicas producidas en la (met)acrilación de los compuestos mencionados.

55 El componente (ii) se selecciona preferentemente del grupo de (met)acrilatos de tetroles y hexoles tales como (met)acrilatos de pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol o pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol etoxilados, propoxilados o alcoxilados, así como derivados etoxilados y/o propoxilados de los

alcoholes mencionados y las mezclas técnicas producidas en la (met)acrilación de los compuestos mencionados.

Para la preparación de las dispersiones según la invención pueden usarse todos los procedimientos conocidos del estado de la técnica tales como procedimientos de emulsionante-fuerza de cizallamiento, acetona, prepolímero-mezclado, fusión-emulsión, cetimina y sólido-espontáneo-dispersante o derivados de los mismos. Una compilación de estos procedimientos se encuentra en Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 4ª edición, volumen E20 / parte 2 en la página 1682, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987. Son preferentes el procedimiento de fusión-emulsión y de la acetona. Es particularmente preferente el procedimiento de la acetona.

También es un objeto de la invención un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos (i) caracterizado porque mediante la reacción de los componentes A-D en una o varias etapas de reacción con el componente E se obtiene un prepolímero de poliuretanoacrilato (i), pudiendo añadirse un agente de neutralización para producir los grupos iónicos necesarios para la dispersión antes, durante o después de la preparación prepolímero, seguido por una etapa de dispersión mediante la adición de agua al prepolímero o la transferencia del prepolímero a una preparación acuosa, pudiendo realizarse antes, durante o después de la dispersión un alargamiento de cadena por medio del componente F.

También es un objeto de la invención un procedimiento según la descripción anterior en el que se añaden uno o varios diluyentes reactivos que contienen al menos un grupo polimerizable por radicales (componente ii).

Para la preparación del producto de reacción se disponen los componentes A, B, C y D en el reactor y dado el caso se diluyen con acetona. Dado el caso también se puede añadir componente (ii) a los componentes A a D. Para acelerar la adición al isocianato pueden añadirse catalizadores de reacción de adición a isocianato tales como, por ejemplo, trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2, 2, 2]-octano, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutilestano, y la mezcla se calienta para posibilitar una iniciación de la reacción. Para ello, generalmente, son necesarias temperaturas de 30 a 60 °C. A continuación se dosifica el poliisocianato o los poliisocianatos (E). También es posible la variante opuesta, disponiendo los poliisocianatos (E) y añadiendo los componentes reactivos con isocianatos A, B, C y D. La adición de los componentes A, B, C y D también pueden realizarse secuencialmente en secuencias discrecionales. También es posible una reacción por etapas de los componentes, es decir la reacción por separado del componente E con uno o varios componentes reactivos con isocianatos A, B, C y/o D antes de hacer reaccionar posteriormente el aducto obtenido con los componentes aún no usados.

Para controlar la reacción se determina el contenido de NCO a intervalos regulares mediante valoración, espectroscopia infrarroja o infrarroja cercana.

Las relaciones molares de grupos isocianatos de E con respecto a grupos reactivos frente a isocianatos de A, B, C y D son de 0,8 : 1 a 2,5 : 1, preferentemente de 1,2 : 1 a 1,5 : 1.

Después de la preparación del producto (i) según el procedimiento según la invención a partir de los componentes A, B, C, D y E, en caso de que esta no se haya llevado a cabo en las moléculas de partida, se realiza la formación de sal de los centros iónicamente dispersantes de los compuestos D. En el caso de que el componente D contenga grupos ácidos, se usan bases preferentes seleccionadas del grupo de trietilamina, etildiisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoníaco, N-etilmorfolina, LiOH, NaOH y/o KOH. En caso de que el componente D contenga grupos básicos, se usan preferentemente ácidos seleccionados del grupo de ácido láctico, ácido acético, ácido fosfórico, ácido clorhídrico y/o ácido sulfúrico. Si se usan como componente D compuestos que contienen grupos éter, se suprime esta etapa de neutralización.

A continuación puede añadirse opcionalmente un diluyente reactivo ii o una mezcla de diluyentes reactivos ii. La adición de componente ii se realiza a 30-45 °C. Tan pronto como este se haya disuelto, se realiza dado el caso la última etapa de reacción, en la que tiene lugar en el medio acuoso un aumento de la masa molar y la formación de las dispersiones necesarias para el sistema de recubrimiento según la invención: El poliuretanoacrilato sintetizado a partir de los componentes A), B), C), D) y E) y dado el caso el diluyente reactivo o los diluyentes reactivos (ii), dado el caso disueltos en acetona, se introducen con agitación vigorosa bien en el agua de dispersión que contiene la amina o las aminas (F) o bien se agita, por el contrario, la mezcla de agua de dispersión y amina en la solución de poliuretanoacrilato. Además, se forman las dispersiones que están contenidas en el sistema de recubrimiento según la invención. La cantidad usada de amina (F) depende de los grupos isocianatos aún presentes que no hayan reaccionado. La reacción de los grupos isocianato aún libres con la amina (F) puede realizarse del 35 % al 150 %. En el caso de que se use un déficit de amina (F), reaccionan grupos isocianatos aún libres lentamente con agua. Si se usa un exceso de amina (F), no existe ningún grupo isocianato sin reaccionar más y se obtiene un poliuretano aminofuncional. Preferentemente se hacen reaccionar del 80 % al 110 %, de modo particularmente preferente del 90 % al 100 % de los grupos isocianato aún libres con la amina (F).

En otra variante es posible llevar a cabo el aumento de la masa molar por medio de la amina (F) ya en la solución acetónica, es decir, antes de la dispersión, y dado el caso antes o después de la adición del diluyente reactivo o de los diluyentes reactivos (ii).

En otra variante, es posible llevar a cabo el aumento de la masa molar por medio de la amina (F) después de la etapa de dispersión.

En caso deseado, puede eliminarse por destilación el disolvente orgánico, en caso de estar presente. Las dispersiones tienen entonces un contenido en sólidos del 20 al 60 % en peso, particularmente del 30 al 58 % en peso.

5 También es posible llevar a cabo la etapa de dispersión y la de destilación de forma paralela, es decir, simultáneamente o al menos de forma parcialmente simultánea.

También es un objeto de la invención el uso de las dispersiones acuosas endurecibles por radiación según la invención para la preparación de recubrimientos, en particular de barnices y adhesivos.

10 Las dispersiones según la invención producen, después de eliminar el agua usando procedimientos habituales tales como calentamiento, radiación térmica, aire movido dado el caso secado y/o microondas, películas transparentes. Mediante la reticulación posterior inducida radioquímicamente y/o por radicales, las películas se endurecen dando revestimientos de barniz de una calidad particularmente buena y resistentes a productos químicos.

Para la polimerización inducida radioquímicamente es adecuada la radiación electromagnética, cuya energía, dado el caso con adición de fotoiniciadores adecuados, es suficiente para realizar una polimerización radical de enlaces dobles de (met)acrilato.

15 La polimerización inducida radioquímicamente se realiza preferentemente usando radiación con una longitud de onda inferior a 400 nm, tal como radiación UV, radiación electrónica, rayos X o rayos gamma. Es particularmente preferente la radiación UV, desencadenándose el endurecimiento con radiación UV en presencia de fotoiniciadores. En el caso de los fotoiniciadores se distingue en principio entre dos tipos, el unimolecular (tipo I) y el bimolecular (tipo II). Los sistemas de tipo I adecuados son, por ejemplo, compuestos cetónicos aromáticos tales como
20 benzofenonas en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michlers), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. Además son adecuados iniciadores del tipo II tales como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, por ejemplo óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres del ácido fenilgloxílico, camferquinona, α -aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas y α -hidroxialquilfenonas. Son preferentes fotoiniciadores que se
25 introducen fácilmente en agentes de recubrimiento acuosos. Dichos productos son, por ejemplo, Irgacure® 500 (una mezcla de benzofenona (1-hidroxiciclohexil)fenilcetona, empresa Ciba, Lampertheim, Alemania), Irgacure® 819 DW (óxido de fenilbis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina, empresa Ciba, Lampertheim, Alemania), Esacure® KIP EM (oligo-[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)-fenil]-propanona], empresa Lamberti, Aldizzate, Italia). También pueden usarse mezclas de estos compuestos.

30 Para introducir los fotoiniciadores también pueden usarse disolventes polares tales como, por ejemplo, acetona e isopropanol.

Ventajosamente, el endurecimiento con radiación UV se lleva a cabo a 30-70 °C, porque a temperaturas más elevadas se aumenta tendencialmente el grado de reacción de grupos (met)acrilato. Esto puede tener como consecuencia propiedades de estabilidad mejoradas. De todas las maneras, en el endurecimiento UV se debe tener
35 en cuenta una posible sensibilidad hacia la temperatura del sustrato, por lo que se pueden determinar unas condiciones de endurecimiento óptimas para una combinación determinada de agente de recubrimiento y sustrato en ensayos previos realizados por el experto.

40 El emisor o los emisores de radiación que desencadenan la polimerización radical pueden estar, a este respecto, fijos y el sustrato recubierto se hace pasar usando dispositivos habituales adecuados al lado del emisor de radiación, o los emisores de radiación se pueden mover usando dispositivos habituales, de tal modo que los sustratos recubiertos están fijos durante el endurecimiento. También es posible llevar a cabo la irradiación, por ejemplo, en cámaras, en la que el sustrato recubierto se introduce en la cámara, a continuación se conecta la irradiación durante un periodo determinado y después de la irradiación el sustrato se retira de nuevo de la cámara.

45 Dado el caso, se endurece en atmósfera de gas inerte, es decir, con exclusión de oxígeno, para evitar la inhibición de la reticulación por radicales por el oxígeno.

Si se realiza el endurecimiento térmicamente y por radicales, son adecuados peróxidos acuosos o emulsiones acuosas de iniciadores no hidrosolubles. Estos formadores de radicales pueden combinarse de un modo conocido con aceleradores.

50 Los sistemas de recubrimiento según la invención pueden aplicarse usando técnicas habituales sobre los distintos sustratos, preferentemente mediante pulverización, laminado, riego, impresión, con rasqueta, mediante vertido, con brocha o mediante inmersión.

55 Con los sistemas de recubrimiento según la invención pueden barnizarse o recubrirse básicamente todos los sustratos. Los sustratos preferentes se seleccionan del grupo constituido por sustratos minerales, madera, productos de transformación de la madera, muebles, parqueté, puertas, marcos de ventanas, objetos metálicos, plásticos, papel, cartón, corcho, sustratos minerales, textiles o cuero. Son adecuados a este respecto como capa de fondo y/o como capa superior. Adicionalmente, los sistemas de recubrimiento según la invención también se usan en adhesivos o

como adhesivos, por ejemplo, en adhesivos de contacto, en adhesivos termoactivables o en adhesivos de recubrimiento.

5 Los sistemas de recubrimiento según la invención pueden usarse solos, pero también en mezclas de aglutinantes con otras dispersiones. Éstas pueden ser dispersiones que también contienen grupos no saturados tales como, por ejemplo, dispersiones que contienen grupos polimerizables a base de poliéster, poliuretano, poliepoxi(met)acrilato, poliéter, poliamida, polisiloxano, policarbonato, epoxiacrilato, polimerizado, poliesteracrilato, poliuretano-poliacrilato y/o poliacrilato.

10 También pueden estar contenidas en los sistemas de recubrimiento según la invención dispersiones de este tipo a base de poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliamidas, polivinilésteres, poliviniléteres, polisiloxanos, policarbonatos y/o poliacrilatos, que presentan grupos funcionales tales como grupos alcoxisilano, grupos hidroxilo y/o dado el caso grupos isocianato presentes en forma bloqueada. Así pueden prepararse sistemas de curado dual que se pueden endurecer usando dos mecanismos diferentes.

15 También, para sistemas de curado dual pueden añadirse al sistema de recubrimiento según la invención, además, los reticulantes mencionados. Se consideran preferentemente poliisocianatos no bloqueados y/o bloqueados, poliaziridinas, policarbodiimidias., así como resinas de melamina. Son particularmente preferentes para agentes de recubrimiento acuosos poliisocianatos hidrofílicos no bloqueados y/o bloqueados. Preferentemente se añade ≤ 20 % en peso, de modo particularmente preferente ≤ 10 % en peso de reticulante sólido al contenido sólido del agente de recubrimiento.

20 También pueden estar contenidas en los sistemas de recubrimiento según la invención dispersiones a base de poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliamidas, polisiloxanos, poliviniléteres, polibutadienos, poliisoprenos, cauchos clorados, policarbonatos, polivinilésteres, poli(cloruros de vinilo), poliacrilatos, a base de poliuretano-poliacrilato, poliesteracrilato, polieteracrilato, alquido, policarbonato, poliepoxi, epoxi(met)acrilato que no presentan ningún grupo funcional. Con ello puede reducirse el grado de densidad de reticulación, influir en el secado físico, por ejemplo, acelerándolo, o efectuarse una elastificación o también un ajuste del adhesivo.

25 A los agentes de recubrimiento que contienen los sistemas de recubrimiento según la invención también se les puede añadir resinas reticulantes amínicas, a base de melamina o urea y/o poliisocianatos con grupos poliisocianato libres o bloqueados, a base de poliisocianatos que contienen grupos dado el caso hidrofílicos de hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato y/o toluilendiisocianato con estructuras uretano, uretdiona, iminoxadiazindiona, isocianurato, biuret y/o alofanato en los agentes de recubrimiento según la invención. Como
30 reticulantes adicionales también son posibles carbodiimidias o poliaziridinas.

A los sistemas de recubrimiento según la invención pueden añadirse, o éstos pueden combinarse con, aglutinantes, coadyuvantes y aditivos conocidos en la tecnología de barnices tales como, por ejemplo, pigmentos, colorantes o agentes de mateado. Éstos son aditivos de nivelación y de humectación, aditivos de deslizamiento, pigmentos, incluidos pigmentos de efecto metálico, cargas, nanopartículas, partículas fotoprotectoras, aditivos antiamarilleo, espesantes y aditivos para reducir la tensión superficial.
35

Los sistemas de recubrimiento según la invención son adecuados para recubrimientos de láminas, teniendo lugar entre el secado físico y el endurecimiento UV una conformación de la lámina recubierta.

40 Los sistemas de recubrimiento según la invención son particularmente adecuados para aplicaciones de barnices transparentes sobre sustratos de madera y de productos del procesamiento de la madera, en los que después del secado físico se produce una resistencia a la adherencia y después del endurecimiento por radiación una buena resistencia frente a productos químicos.

45 También son particularmente adecuados los sistemas de recubrimiento según la invención para usos en madera o plástico con un contenido de pigmentos ≥ 10 % en peso, con respecto a la formulación total. Si se produce, debido al alto contenido de pigmentos una reacción no completa de los grupos endurecibles por radiación del sistema de recubrimiento durante el endurecimiento por radiación, se obtienen recubrimientos resistentes a la adherencia.

Son también objeto de la presente invención los agentes de recubrimiento que contienen las dispersiones acuosas endurecibles con radiación según la invención a base de poliuretanoacrilato, así como reticulantes a base de resinas amínicas, poliisocianatos bloqueados, poliisocianatos no bloqueados, poliaziridinas y/o policarbodiimidias y/o una o varias dispersiones adicionales.

50 También son objeto de la presente invención sustratos recubiertos con los sistemas de recubrimiento según la invención.

Ejemplos

Se realizó un seguimiento del contenido en NCO por valoración según la norma DIN 53185.

El contenido en sólidos se determinó gravimétricamente después de eliminar por evaporación todos los

componentes no volátiles según la norma DIN 53216.

El tamaño de partícula promedio se determinó mediante espectroscopia de correlación láser.

Ejemplo 1:

Preparación de un poliéster según la invención, componente B

5 Se calentaron conjuntamente con agitación a 190 °C 6574 partes de ácido isoftálico, componente B2, 1327 partes de trimetilolpropano, componente B1, 7207 partes de neopentilglicol, componente B1, y 4 partes de Fascat[®] 4100 (ácido butilestánnico, Arcema Inc., Filadelfia, PA, EEUU). Esta temperatura se mantuvo hasta que se hubo alcanzado un índice de acidez inferior a 1,5 mg de KOH/g de sustancia. Se obtuvo un poliéster con una funcionalidad promedio de 2,3 y un índice de hidroxilo de 365 mg de KOH/g de sustancia.

10 **Ejemplo 2:**

Preparación de un poliéster según la invención, componente B

15 Se calentaron conjuntamente con agitación a 190 °C 1661 partes de ácido isoftálico, componente B2, 782 partes de etilenglicol, componente B1, 1206 partes de neopentilglicol, componente B1, y 1,5 partes de Fascat[®] 4100 (ácido butilestánnico, Arcema Inc., Filadelfia, PA, EEUU). Esta temperatura se mantuvo hasta que se hubo alcanzado un índice de acidez inferior a 1,5 mg de KOH/g de sustancia. Se obtuvo un poliéster con una funcionalidad promedio de 2,0 y un índice de hidroxilo de 99 mg de KOH/g de sustancia.

Ejemplo 3:

Preparación de un poliéster según la invención, componente B

20 Se calentaron conjuntamente con agitación a 220 °C 1480 partes de anhídrido de ácido ftálico, componente B2, y 985 partes de etilenglicol, componente B1. Esta temperatura se mantuvo hasta que se hubo alcanzado un índice de acidez inferior a 1,5 mg de KOH/g de sustancia. Se obtuvo un poliéster con una funcionalidad promedio de 2,0 y un índice de hidroxilo de 288 mg de KOH/g de sustancia.

Ejemplo 4:

Preparación de un poliéster no según la invención, componente B

25 Se calentaron conjuntamente con agitación a 220 °C 1460 partes de ácido adípico, componente B2, y 219 partes de trimetilolpropano, componente B1 y 1435 partes de neopentilglicol, componente B1. Esta temperatura se mantuvo hasta que se hubo alcanzado un índice de acidez inferior a 1,5 mg de KOH/g de sustancia. Se obtuvo un poliéster con una funcionalidad promedio de 2,3 y un índice de hidroxilo de 255 mg de KOH/g de sustancia.

Ejemplo 5:

30 **Preparación del poliéster del documento EP-A 704469, ejemplo 1**

Se calentaron conjuntamente con agitación a 220 °C 1503 partes de ácido isoftálico, 1321 partes de ácido adípico y 2413 partes de hexanodiol. Esta temperatura se mantuvo hasta que se hubo alcanzado un índice de acidez inferior a 1,5 mg de KOH/g de sustancia. Se obtuvo un poliéster con una funcionalidad promedio de 2,0 y un índice de hidroxilo de 46 mg de KOH/g de sustancia.

35 **Ejemplo 6:**

Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por UV según la invención

A una mezcla de 2236 partes de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, componente E, 2244 partes de Desmodur[®] N 3300 (HDI-trimerizado, Bayer AG, Leverkusen, Alemania), componente E y 0,75 partes de dilaurato de dibutilestano en 1519 partes de acetona se dosificaron 1595 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, componente A, y después se agitó a 60 °C hasta alcanzar un contenido en NCO del 8,2 % en peso. A continuación se añadieron a 40 °C 1373 partes del poliéster del ejemplo 1), componente B, disuelto en 421 partes de acetona, 305 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente D, y 0,75 partes de dilaurato de dibutilestano y la mezcla se calentó a 60 °C con agitación. Después de alcanzar un contenido en NCO del 0,6 % en peso se enfrió a 40 °C y se realizó a continuación la neutralización con 147 partes de trietilamina. La solución transparente se añadió con agitación a 11350 partes de agua. Después se añadió con agitación una mezcla de 43,6 partes de etilendiamina, componente F, y 100 partes de agua a la dispersión. A continuación se eliminó por destilación la acetona de la dispersión con un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por UV según la invención 6) con un contenido en sólidos del 43 % en peso de un tamaño de partícula de 132 nm y un valor de pH de 8,5.

Ejemplo 7:**Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por UV según la invención**

Se disolvieron 410 partes de Desmodur[®] N 3300 (trimerizado de HDI, Bayer AG, Leverkusen, DE), componente E, 0,3 partes de p-metoxifenol y 0,006 partes de dilaurato de dibutilestano en 143 partes de acetona. A 60 °C se realizó la adición de 163 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, componente A. Después de alcanzar un contenido en NCO de 4,1 % en peso se enfrió a 40 °C y se añadieron 435 partes de una solución en acetona al 80 % del poliéster del ejemplo 2), componente B, 47 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente D, 92 partes de 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, componente E, 110 partes de acetona y 0,5 partes de dilaurato de dibutilestano. A continuación se agitó la mezcla a 60 °C hasta alcanzar un contenido de NCO del 0,9 % en peso, a 40 °C, se neutralizó con 25 partes de dimetiletanolamina y se añadieron 1400 partes de agua con agitación. Después se añadió con agitación una mezcla de 7,0 partes de etilendiamina, componente F, y 50 partes de acetona a la dispersión. A continuación se eliminó por destilación la acetona de la dispersión con un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por UV según la invención 7) con un contenido en sólidos del 42 % en peso de un tamaño de partícula de 93 nm y un valor de pH de 8,6.

Ejemplo 8:**Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por UV según la invención**

Se fundieron 927 partes del poliéster del ejemplo 3), componente B, a 65 °C y se disolvieron en 1900 partes de acetona. A continuación se añadieron con agitación a 40 °C 2047 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, componente A, 305 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente D, 2236 partes de 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, componente E, y 1,5 partes de dilaurato de dibutilestano y la mezcla se calentó a 60 °C con agitación. A continuación se realizó la adición de 2244 partes de Desmodur[®] N 3300 (HDI-trimerizado, Bayer AG, Leverkusen, DE), componente E. Después de alcanzar un contenido de NCO del 0,6 % en peso se enfrió a 40 °C y se continuó con la neutralización con 173 partes de trietilamina. La solución transparente se añadió con agitación a 11350 partes de agua. Después se añadió con agitación una mezcla de 35,5 partes de etilendiamina, componente F, y 100 partes de agua a la dispersión. A continuación se eliminó por destilación la acetona de la dispersión con un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por UV según la invención 8) con un contenido en sólidos del 41 % en peso de un tamaño de partícula de 117 nm y un valor de pH de 8,3.

Ejemplo 9:**Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por UV según la invención**

Se disolvieron 298 partes de triacrilato de pentaeritritol, componente A, 116 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, componente A, 1427 partes de una solución en acetona al 80 % del poliéster del ejemplo 2), componente B y 134 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente D, en 930 partes de acetona. A continuación se realizó la adición de 269 partes de hexametildiisocianato, componente E, 269 partes de tolueno-2,4-diisocianato, componente E, y 0,4 partes de di(etilhexanoato) de estaño. A continuación se calentó con agitación a 60 °C y justo después de alcanzar un contenido de NCO del 0,9 % en peso se enfrió a 40 °C. A continuación se realizó la neutralización con 81 partes de trietilamina y después de diluir con otras 290 partes de acetona se realizó la adición de 23,1 partes de etilendiamina, componente F. Con agitación se añadieron 2200 partes de agua en la solución transparente. A continuación se eliminó por destilación la acetona de la dispersión con un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por UV según la invención 9) con un contenido en sólidos del 41 % en peso de un tamaño de partícula de 33 nm y un valor de pH de 7,0.

Ejemplo 10:**Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por UV según la invención**

A una mezcla de 2236 partes de 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, componente E, 2244 partes de Desmodur[®] N 3300 (HDI-trimerizado, Bayer AG, Leverkusen, Alemania), componente E y 0,75 partes de dilaurato de dibutilestano en 1519 partes de acetona se dosificaron a 60°C 1595 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, componente A, y después se agitó a 60 °C hasta alcanzar un contenido en NCO del 8,2 % en peso. A continuación se añadieron a 40 °C 1373 partes del poliéster del ejemplo 1), componente B, disuelto en 421 partes de acetona, 305 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente D, y 0,75 partes de dilaurato de dibutilestano y la mezcla se calentó a 60 °C con agitación. Después de alcanzar un contenido en NCO del 0,6 % en peso se enfrió a 40 °C y a continuación se realizó la neutralización con 147 partes de trietilamina y la adición de 795 partes del tetraacrilato de ditrimetilolpropano Ebecryl[®] 140 (Cytec Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, Bélgica), componente ii. La solución transparente se añadió con agitación a 12860 partes de agua. Después se añadió con agitación una mezcla de 43,6 partes de etilendiamina, componente F, y 100 partes de agua a la dispersión. A continuación se eliminó por destilación la acetona de la dispersión con un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por UV según la invención 10) con un contenido en sólidos del 43 % en peso de un tamaño de partícula de 140 nm y un valor de pH de 8,4.

Ejemplo 11:**Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por UV según la invención**

A una mezcla de 2236 partes de 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, componente E, 2244 partes de Desmodur[®] N 3300 (HDI-trimerizado, Bayer AG, Leverkusen, Alemania), componente E y 0,75 partes de dilaurato de dibutilestano en 1519 partes de acetona se dosificaron a 60°C 1595 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, componente A, y después se agitó a 60 °C hasta alcanzar un contenido en NCO del 8,2 % en peso. A continuación se añadieron a 40 °C 1373 partes del poliéster del ejemplo 1), componente B, disuelto en 421 partes de acetona, 305 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente D, y 0,75 partes de dilaurato de dibutilestano y la mezcla se calentó a 60 °C con agitación. Después de alcanzar un contenido en NCO del 0,1 % en peso se enfrió a 40 °C y se realizó a continuación la neutralización con 147 partes de trietilamina. La solución transparente se añadió con agitación a 11350 partes de agua. A continuación se eliminó por destilación la acetona de la dispersión con un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por UV según la invención 11) con un contenido en sólidos del 40 % en peso de un tamaño de partícula de 93 nm y un valor de pH de 8,2.

Ejemplo 12:**Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por UV no según la invención**

Se fundieron 1362 partes del poliéster del ejemplo 4), componente B, a 65 °C y se disolvieron en 2000 partes de acetona. A continuación se añadieron con agitación a 40 °C 2047 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, componente A, 305 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente D, 2236 partes de 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, componente E, y 1,5 partes de dilaurato de dibutilestano y la mezcla se calentó a 60 °C con agitación. A continuación se realizó la adición de 2244 partes de Desmodur[®] N 3300 (HDI-trimerizado, Bayer AG, Leverkusen, DE), componente E. Después de alcanzar un contenido de NCO del 0,6 % en peso se enfrió a 40 °C y se continuó con la neutralización con 173 partes de trietilamina. La solución transparente se añadió con agitación a 12000 partes de agua. Después se añadió con agitación una mezcla de 35,5 partes de etilendiamina, componente F, y 100 partes de agua a la dispersión. A continuación se eliminó por destilación la acetona de la dispersión con un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por UV 12) con un contenido en sólidos del 35 % en peso de un tamaño de partícula de 74 nm y un valor de pH de 8,5.

Ejemplo 13:**Preparación de la dispersión de poliuretano 1 del documento EP-A 704469**

47,7 partes del poliéster del ejemplo 5), 54,6 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 22,7 partes de 1,4-butanodiol, 0,2 partes de p-metoxifenol, 0,6 partes de 2,6-di-terc-butil-p-cresol y 0,14 partes de dilaurato de dibutilestano se disolvieron en 116 partes de acetona y se calentaron a 60 °C. Con agitación se dosificó una mezcla de 111 partes de isoforondiisocianato y Desmodur[®] N 3300 (HDI-trimerizado, Bayer AG, Leverkusen, DE) en un periodo de 2 horas. Después de otra media hora se alcanzó el contenido teórico de NCO del 1,75 % en peso, se añadieron 43,5 partes de una solución de sal de PUD acuosa en un periodo de 10 minutos, después de otros 20 minutos se añadieron 329 partes de agua y la acetona se eliminó por destilación de la dispersión con un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por UV 13) según el documento EP- A 704469 con un contenido en sólidos del 36 % en peso, un tamaño de partícula promedio de 104 nm y un valor del pH de 8, 2.

Tabla 1: Formulaciones para sistemas pigmentados

	Barniz pigmentado [A-1] y [A-2] (partes en peso)	Barniz transparente [A-3] [partes en peso]
Dispersión UV (ajustada al 40 % de cuerpos sólidos)	122,00	150
Butilglicol/agua (1:1)	10,00	12
Aditivo de superficie de silicona BYK[®] 373¹	0,20	-
Humectante BYK[®] 346²	0,40	0,3
Irgacure[®] 500³	2,00	1,5
Irgacure[®] 819 DW⁴	2,00	-

(continuación)

	Barniz pigmentado [A-1] y [A-2] (partes en peso)	Barniz transparente [A-3] [partes en peso]
Antiespumante Dehydran 1293 ⁵	1,00	
Pasta de TiO ₂ Apuis 0062 ⁶	49,00	-
Espesante BYK [®] 425 ⁷	2,00	0,4
Agua	11,40	-
Total	200,00	164,2
Para una explicación de las notas del pie véase la tabla 2.		

Tabla 2: Condiciones de aplicación y endurecimiento para sistemas pigmentados

	Barniz pigmentado [A-1]	Barniz pigmentado [A-2]	Barniz transparente [A-3]
Sustrato	Madera	Vidrio	Vidrio
Aplicación con rasqueta	Rasqueta de caja, 2 x 150 µm, película húmeda	Rasqueta de caja, 1 x 150 µm, película húmeda	Rasqueta de caja, 1 x 150 µm, película húmeda
Tiempo de ventilación	10 min, 50 °C	10 min, 50 °C	10 min, 50 °C
Endurecimiento	3 m/min (Ga + Hg) ⁸	3 m/min ⁹ (Ga + Hg) ⁸	3 m/min ⁹ (Ga + Hg) ⁸
¹ Solución de un polidimetilsiloxano hidroxifuncional modificado con poliéter de la empresa BYK, Wesel, DE ² Solución de un polidimetilsiloxano modificado con poliéter de la empresa BYK, Wesel, DE ³ Una mezcla de benzofenona y (1-hidroxiciclohexil)fenilcetona de la empresa Ciba, Lampertheim, DE ⁴ Óxido de fenilbis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina de la empresa Ciba, Lampertheim, DE ⁵ Polidimetilsiloxano modificado de la empresa Cognis, Düsseldorf, DE ⁶ Pasta de pigmento de la empresa Heubach, Langelsheim, DE ⁷ Solución de un poliuretano modificado con urea de la empresa BYK, Wesel, DE ⁸ Instrumento de UV de la empresa Barberán, Modelo HOK - 6/2 (aprox. 80 W/cm) ⁹ Para determinar la reactividad se mide la dureza obtenida tras el endurecimiento en segundos pendulares (según la norma DIN 53157) en función de distintas velocidades de paso de banda. Si la dureza pendular se mantiene también a la velocidad de banda máxima en valores superiores a 100 segundos pendulares, el recubrimiento posee una reactividad sobresaliente.			

- 5 Después del endurecimiento por UV los sustratos recubiertos se almacenan (madera 1 d a 50 °C o vidrio 1 h a temperatura ambiente en desecador) y a continuación se someten a las pruebas.

Tabla 3: Datos del examen técnico de uso de sistemas pigmentados

Examen técnico de uso	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 12	Ejemplo 13 (EP-A 704-469) 5
Transparencia de la película¹⁰, Barniz transparente [A-3]	4	5	2	4	3	4	5
Estabilidad en almacenamiento : 50 °C/24 h	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

ES 2 435 802 T3

(continuación)

Examen técnico de uso	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 12	Ejemplo 13 (EP-A 704-469)
Estabilidad en almacenamiento : 40 °C/28 d	OK						
Resistencia al agua ¹¹ , Barniz pigmentado [A-1]	5	5	5	5	5	5	5
Resistencia al café ¹¹ , Barniz pigmentado [A-1]	5	4-5	3	5	5	2-3	3
Resistencia a etanol/agua (50 %) ¹¹ , Barniz pigmentado [A-1]	5	5	4-5	5	5	5	4
Resistencia al vino tinto ¹¹ , Barniz pigmentado [A-1]	5	4-5	4	5	5	3	3
Resistencia a etanol (98 %) ¹¹ , Barniz pigmentado [A-1] 1	5	5	4-5	4	5	4-5	4
Dureza pendular según König Barniz transparente [A-3] después de secado físico	64 s	64 s	17 s	116 s	45 s	pegajoso	31 s
Dureza pendular según König Barniz transparente [A-3] después de endurecimiento por UV	200 s, 190 s	148 s, 146 s	174 s, 162 s	220 s, 219 s	210 s, 205 s	193 s, 188 s	158 s, 153 s
Dureza pendular según König Barniz pigmentado [A-2]	150 s, 143 s	188 s, 185 s	109 s, 88 s	199 s, 196 s	172 s, 169 s	118 s, 69 s	132 s, 109 s

(continuación)

Examen técnico de uso	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 12	Ejemplo 13 (EP-A 704-469)
Empañamiento después de arañazo,¹² Barniz transparente, [A-3]	5	5	5	4	4	5	3
<p>¹⁰ La transparencia de la película se evaluó visualmente por medio de la aplicación de una película sobre una placa de vidrio y secado físico posterior:</p> <p>Nota 5: clara, ninguna turbidez o pérdida de brillo reconocible</p> <p>Nota 4: a un ángulo de observación de aproximadamente 10-20 ° se puede apreciar una ligera pérdida de brillo</p> <p>Nota 3: a un ángulo de observación de aproximadamente 45-80 ° se puede apreciar una ligera turbidez</p> <p>Nota 2: clara turbidez</p> <p>Nota 1: superficie mate o superficie áspera</p> <p>¹¹ Las propiedades de estabilidad se valoraron después de 16 horas de carga mediante examen óptico visual:</p> <p>Nota 5: ninguna modificación visible (ningún daño).</p> <p>Nota 4: Ligera modificación de brillo y tono de color, sólo visible cuando la fuente de luz se refleja en la superficie de ensayo sobre o cerca de la marca y directamente se refleja en el ojo del observador, o alguna marca delimitada reconocible (anillo de la hinchamiento apreciable o ningún ablandamiento apreciable con la uña del dedo).</p> <p>Nota 3: Se observa una ligera marca en varios ángulos de visión, por ejemplo, una circunferencia o círculo casi total poco reconocible (anillo de la hinchamiento apreciable, señales de arañazo de la uña del dedo apreciables)</p> <p>Nota 2: Marca fuerte, la estructura superficial, no obstante, está ampliamente inalterada (anillo de hinchamiento cerrado, huellas de arañazos detectables).</p> <p>Nota 1: Marca fuerte, la estructura superficial, no obstante, está ampliamente inalterada, la marca ha penetrado hasta el estrato inferior.</p> <p>Nota 0: Marca fuerte, la estructura superficial está alterada o el material de la superficie está totalmente o parcialmente destruido o el papel de filtro se adhiere a la superficie.</p> <p>¹² El empañamiento después de arañazo se analiza mediante arañazo con una moneda. No se aprecia ningún empañamiento en el sitio del arañazo, por lo que este resultado se valora como excelente (nota 5).</p>							

Tabla 4: Formulaciones para sistemas de barniz transparente

	Barniz transparente [A-4, A-5] (partes en peso)
Dispersión UV (ajustada al 40 % de cuerpos sólidos)	150
Butilglicol/agua (1:1)	12
Irgacure[®] 500³	1,5
Humectante BYK[®] 346²	0,3
Espesante BYK[®] 425¹	0,4
Total	164,2
Para una explicación de las notas del pie véase la tabla 2.	

5

Tabla 5: Condiciones de aplicación y endurecimiento para sistemas de barniz transparente

	Barniz transparente [A-4]	Barniz transparente [A-5]
Sustrato	Madera	Vidrio
Aplicación con rasqueta	Rasqueta de caja, 1 x 150 µm, película húmeda	Rasqueta de caja, 1 x 150 µm, película húmeda
Tiempo de ventilación	10 min, 50 °C	10 min, 50 °C

(continuación)

	Barniz transparente [A-4]	Barniz transparente [A-5]
Endurecimiento	3 m/min ⁹ (Ga + Hg) ⁸	3 m/min ⁹ (Ga + Hg) ⁸
Para una explicación de las notas del pie véase la tabla 2.		

Después del endurecimiento por UV los sustratos recubiertos se almacenan (vidrio 1 h a temperatura ambiente en desecador) y a continuación se someten a las pruebas.

5 **Tabla 6: Datos del examen técnico de uso de sistemas de barniz transparente**

Examen técnico de uso	Ejemplo 6	Ejemplo 13 (EP-A 704-469)
Transparencia de la película¹⁰, Barniz transparente [A-5]	5	5
Estabilidad en almacenamiento : 50 °C/24 h	OK	OK
Estabilidad en almacenamiento : 40 °C/28 d	OK	OK
Resistencia al agua¹¹, Barniz pigmentado [A-4]	5	5
Resistencia al café¹¹, Barniz pigmentado [A-4]	5	5
Resistencia a etanol/agua (50 %)¹¹, Barniz pigmentado [A-4]	5	4
Resistencia al vino tinto¹¹, Barniz pigmentado [A-4]	5	5
Resistencia a etanol (98 %)¹¹, Barniz pigmentado [A-4]	5	3
Dureza pendular según König, Barniz transparente [A-5] después de secado físico	64 s	31 s
Dureza pendular según König, Barniz transparente [A-5] después de endurecimiento UV	189 s, 180 s	158 s, 153 s
Empañamiento después de arañazo, Barniz transparente¹², [A-5]	5	3
Para una explicación de las notas del pie véase la tabla 3.		

10 En las formulaciones pigmentadas los ejemplos 6) a 10) según la invención muestran, en comparación con el ejemplo 12) no según la invención y el ejemplo comparativo 13) una resistencia al manchado claramente mejor frente a café y vino tinto, así como una mejor resistencia frente a etanol. Además, se logran para los ejemplos 6) a 10) secados físicos muy notables y durezas pendulares altas después del endurecimiento por radiación. El ejemplo 12) no según la invención muestra claramente que tanto la disminución en durezas pendulares después del secado físico como después del endurecimiento por radiación, así como las peores resistencias frente a café, vino tinto y etanol se atribuyen al poliéster flexibilizante que contiene ácidos dicarboxílicos alifáticos del ejemplo 4).

15 El ejemplo 8), una dispersión de poliuretano endurecible por UV según la invención a base de un poliéster que contiene ácido ftálico, se comporta aún bien en la formulación pigmentada en las resistencias frente a café, vino tinto y etanol pero en comparación con los ejemplos 6), 7), 9) y 10) algo peor. En esto se basa la preferencia particular por poliésteres que contienen ácido isoftálico y/o ácido tereftálico para los sistemas según la invención.

20 En la formulación de barniz transparente el ejemplo 6) supera al ejemplo comparativo 13) en las resistencias frente a etanol. Además, se logran tanto después del secado físico como también después del secado por radiación durezas pendulares altas, sin que se obtengan en el caso de empañamiento tras un arañazo peores valores.

REIVINDICACIONES

1. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos (i) que contienen como componentes estructurales
- A) uno o varios compuestos de alcoholes monohidroxifuncionales que contienen grupos (met)acrilato,
- 5 B) poliesterpolioles constituidos por
- B1) dioles alifáticos con 2 a 4 átomos de carbono entre ambas funciones OH y/o trioles alifáticos y
- B2) ácidos di- y/o tricarbónicos aromáticos,
- C) dado el caso polioles distintos de A y B,
- 10 D) uno o varios compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y adicionalmente grupos no iónicos, iónicos o capaces de formar grupos iónicos, que actúan como dispersantes para la dispersión de poliuretano,
- E) poliisocianatos orgánicos,
- F) dado el caso compuestos distintos de A a D con al menos un grupo reactivo frente a isocianato.
2. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos (i) según la reivindicación 1, que contienen adicionalmente un componente ii, que se trata de diluyentes reactivos que presentan al menos un grupo polimerizable por radicales.
3. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos según la reivindicación 1 o 2, **caracterizadas porque** el componente estructural B se usa en una proporción del 5-75 % en peso, sumando los componentes A a F el 100 % en peso.
- 20 4. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas porque** el componente estructural B presenta un índice de OH de 20-500 mg de KOH/g de sustancia.
5. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas porque** como componente estructural A se usan (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, triacrilato de pentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, el producto de adición de éster glicídico de ácido etilmetilheptanoico con ácido (met)acrílico y/o sus mezclas técnicas.
- 25 6. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas porque** como componente B1 se usan 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-butanodiol, trimetiletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, glicerina y/o aceite de ricino y como componente B2 ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, los anhídridos de los ácidos mencionados y/o mezclas de los compuestos mencionados.
- 30 7. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas porque** como componente B1 se usan 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol y/o trimetilolpropano y como componente B2 ácido isoftálico y/o ácido tereftálico.
- 35 8. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizadas porque** como componente D se usan ácido 2-(2-amino-etilamino)etanosulfónico, ácido 3-(ciclohexilamino)propano-1-sulfónico, el producto de adición de isoforondiamina y ácido acrílico, ácido hidroxipiválico, ácido dimetilolpropiónico, trietanolamina, tripropanolamina, N-metildietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, poli(óxido de alquileo)poliéteres mixtos monofuncionales que presentan ≥ 40 % en moles de unidades de óxido de etileno y ≤ 60 % en moles de unidades de óxido de propileno y/o mezclas de los compuestos mencionados.
- 40 9. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizadas porque** como componente E se usan 1,6-hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI), 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, sus mezclas entre sí, homólogos u oligómeros de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI) y 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano con grupos biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminooxadiazindiona y/o uretdiona, mezclas de estos homólogos u oligómeros entre sí, o mezclas de estos homólogos u oligómeros con los poliisocianatos mencionados anteriormente.
- 45 10. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos (i) según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** mediante reacción de los
- 50

- componentes A-D en una o varias etapas de reacción con el componente E se obtiene un prepolímero de poliuretanoacrilato (i), pudiendo añadirse un agente de neutralización para producir los grupos iónicos necesarios para la dispersión antes, durante o después de la preparación del prepolímero, seguido por una etapa de dispersión mediante adición de agua al prepolímero o la transferencia del prepolímero a una preparación acuosa, pudiendo realizarse antes, durante o después de la dispersión un alargamiento de cadena por medio del componente F.
- 5
11. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos (i) según la reivindicación 10, **caracterizado porque** las proporciones molares de grupos isocianato en (E) con respecto a grupos reactivos frente a isocianatos en (A), (B), (C) y (D) son de 0,8 : 1 a 2,5 : 1.
- 10
12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, **caracterizado porque** como componente adicional se añaden a la mezcla uno o varios diluyentes reactivos con al menos un grupo polimerizable por radicales (componente ii).
13. Uso de las dispersiones acuosas endurecibles por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 9 para la preparación de recubrimientos, barnices o adhesivos.
- 15
14. Agentes de recubrimiento que contienen las dispersiones acuosas endurecibles por radiación según la invención según una de las reivindicaciones 1 a 9 a base de poliuretanoacrilato, así como reticulantes a base de resinas amínicas, poliisocianatos bloqueados, poliisocianatos no bloqueados, poliaziridinas y/o policarbodiimidias y/o una o varias dispersiones adicionales.
15. Sustratos recubiertos con agentes de recubrimiento según la reivindicación 14.