

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 445**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/12** (2006.01)

**C08G 65/26** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2007** **E 07011534 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012** **EP 1873186**

54 Título: **Monoles y polioles de poliéter que contienen acrilatos y/o metacrilatos colgantes**

30 Prioridad:

**21.06.2006 US 472000**

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

**01.04.2013**

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (50.0%)**

**51368 Leverkusen , DE y**

**BAYER MATERIALSCIENCE LLC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**FÄCKE, THOMAS;**

**HAIDER, KARL W. y**

**WEIKARD, JAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 399 445 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**

Monoles y polioles de poliéter que contienen acrilatos y/o metacrilatos colgantes

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a la preparación y uso de monoles y polioles de poliéter que contienen acrilatos y metacrilatos colgantes, en particular en composiciones de revestimiento que se pueden curar por radiación térmica o actínica.

**Información sobre antecedentes**

- 10 El curado de sistemas de revestimiento que llevan dobles enlaces activados por radiación actínica, tal como luz UV, radiación IR o si no haces de electrones, es conocido y está establecido en la industria. Es uno de los procedimientos de curado más rápidos en la tecnología de revestimiento. La popularidad de los revestimientos curables por UV ha aumentado debido a que su uso acelera en gran medida los tiempos de producción y de curado, proporcionando, de esta manera, mejoras en la productividad. Por ejemplo, en aplicaciones de reacabado de automóviles donde deben realizarse reparaciones menores, rápidamente y a temperatura ambiente, la tecnología UV puede aumentar la capacidad de tratamiento de coches en un taller de carrocería.
- 15 Los poliéteres y poliésteres que contienen acrilato son bien conocidos en la técnica y se usan frecuentemente para sistemas de curado por radiación. Por ejemplo, Sartomer fabrica y vende productos de polietilenglicol terminados en acrilato bajo los nombres SR259 y SR344 que pueden usarse en polímeros de curado por radiación. Sin embargo, estos polímeros contienen solo grupos acrilato terminales y no contienen funcionalidad hidroxilo.
- 20 Los materiales que contienen tanto grupos hidroxilo terminales como acrilato terminales son conocidos también y están disponibles comercialmente. Por ejemplo, el triacrilato de pentaeritritol, que contiene una media de un grupo hidroxilo y tres grupos acrilato/mol, está disponible comercialmente en Sartomer bajo el nombre de producto SR444. Aunque, en promedio, este material contiene el número especificado de grupos acrilato e hidroxilo, se prepara mediante un procedimiento de trans-esterificación a partir de pentaeritritol y ácido acrílico o sus derivados, lo que proporciona una distribución estadística de productos, por ejemplo, algunos monoles, dioles, trioles y tetroles, y algunos mono, di, tri y tetraacrilatos. Además, el número de grupos acrilato terminales funcionales está limitado por el número de grupos hidroxilo terminales que estaban presentes en el poliol de partida, y no se pueden desacoplar el número de grupos acrilato y grupos hidroxilo. Por ejemplo, si se empieza con un poliol tetra-funcional, se puede tener un máximo de cuatro grupos acrilato/mol, y la suma del número promedio de grupos acrilato e hidroxilo funcionales/mol debe ser igual a cuatro.
- 25 Con el fin de superar algunos de los problemas indicados anteriormente con los poliéteres que contienen acrilato, Shen (patente US N° 5.854.386) describe macromonómeros de (met) acrilato alcoxilados para su uso en adhesivos curados por UV y dispersiones de poliuretano. Estos productos se preparan usando un procedimiento de alcoxilación catalizado por cianuro de metal doble (DMC), usando alcoholes que contienen acrilato como iniciadores, y los poliéteres resultantes contienen un grupo acrilato terminal y un grupo hidroxilo terminal. En una patente separada (patente US N° 35 6.664.360) Shen describe un procedimiento de adición continua de iniciador (CAOS) para la preparación de estos macromonómeros de acrilato y metacrilato alcoxilados. Independientemente del procedimiento usado para su preparación, los macromonómeros de Shen son monoles acrilato terminados, y no tienen más de un grupo acrilato por molécula.
- 30 La patente US N° 3.829.505 describe la preparación de poliéteres hidroxil terminados usando un catalizador complejo de cianuro de metal doble. Se divulga el uso de éter de alilo y oxiranos que contienen grupos vinilo (alil glicidil éter y 1,2-epoxi-buteno, respectivamente) como óxidos orgánicos cíclicos adecuados para la polimerización. No hay ninguna descripción acerca de la polimerización o copolimerización de oxiranos que contienen acrilato o metacrilato, para producir polioles de poliéter que contienen acrilatos o metacrilatos colgantes. Las personas con conocimientos en la materia conocen que los acrilatos y metacrilatos se polimerizan más fácilmente en procedimientos de radicales libres.
- 35 Por lo tanto, podría esperarse que fueran más propensos a sufrir una polimerización indeseable durante la síntesis catalizada por DMC de polioles de poliéter a partir de oxiranos que contienen grupos acrilato o metacrilato colgantes.
- 40 G. Ahmedova et al., Eurasian Chem. Tech. J. 2 (2000), 157-160, describen la polimerización catiónica de óxido de propileno (PO) con metacrilato de glicidilo (GMA) usando un catalizador  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Los polímeros resultantes que contienen metacrilato colgante tienen un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de 370-600, un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de 540-1.050, y una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 1,5-1,8. No se divulga el uso de ningún compuesto iniciador, tampoco hay ninguna orientación sobre cómo controlar el peso molecular y/o la funcionalidad de los polímeros que contienen metacrilato, para los que no se proporcionan tipos de grupos terminales o funcionalidades. Además, los polímeros de Ahmedova se produjeron con rendimientos del 75-84%, que corresponden al 16-25% de monómeros residuales (PO y GMA). Debido a su toxicidad, estos monómeros deberían ser eliminados posteriormente
- 45
- 50

de los polímeros antes de su uso en los revestimientos curados con radiación, debido a temas de higiene química.

Para la síntesis de resinas de poliuretano de alto peso molecular, curables por UV, serían deseables grupos acrilato o metacrilato, curables por UV, que contienen bloques químicos de construcción dihidroxi o polihidroxi-funcionales. Sería especialmente deseable producir estas resinas en un procedimiento en el que puedan variarse y controlarse independientemente tanto el peso equivalente de hidroxilo como el número de grupos acrilato o metacrilato e hidroxilo por mol, y producir los polímeros con baja polidispersidad ( $<1.4$ ) en alto rendimiento, con bajos niveles de monómeros residuales ( $<2\%$  de monómero). Los materiales con estas características no se describen en la técnica anterior. De esta manera, existe una necesidad continua de composiciones de macromonomero de baja polidispersidad, con bajo contenido de monómero residual, que contienen grupos acrilato o metacrilato colgantes e hidroxilo terminales que se puedan ser usados en composiciones de revestimiento curables por UV y de doble curado, tales como dispersiones de poliuretano.

### Sumario de la invención

En un aspecto, la presente invención proporciona procedimientos para preparar un poliéter que contiene acrilato y/o metacrilato colgante, con funcionalidad hidroxilo o polihidroxi, en el que el procedimiento comprende:

- i) proporcionar una mezcla de monómeros que comprende al menos un óxido de alquileo, al menos un compuesto oxirano que contiene un grupo (met) acrilato, y al menos un compuesto iniciador que tiene al menos un hidrógeno activo según Zerewitinoff con un peso equivalente de 31 a 8.000 g/eq de hidrógeno activo; y
- ii) polimerizar la mezcla en presencia de un catalizador de complejo de cianuro de metal doble y, opcionalmente, en presencia de un disolvente aprótico y/o un antioxidante, en el que el índice de la polidispersidad del monol o poliol resultante es de entre 1,0 y 1,4.

En un aspecto adicional, se proporcionan monoles y polioles de poliéter que contienen acrilato y/o metacrilato colgante preparados mediante los procedimientos anteriores. Preferentemente, los monoles y polioles de poliéter de la presente invención tienen entre 1 y 20 grupos acrilato y/o metacrilato colgantes y un peso equivalente de hidroxilo de 200-9.000 g/eq. Las cadenas de polímero de poliéter tienen uno o más grupos (met) acrilato colgantes y uno o más grupos hidroxilo terminales. El número medio de grupos (met) acrilato y grupos hidroxilo terminales por cadena puede ser controlado mediante la elección del iniciador (funcionalidad hidroxilo) y el número de moles oxirano que contiene olefina suministrados por mol de iniciador. Además, los monoles y polioles de poliéter de la presente invención no tienen un grupo (met) acrilato terminal.

Los monoles y polioles de poliéter que contienen acrilato y/o metacrilato colgante de la presente invención ofrecen mayor velocidad de curado y variabilidad en el número de grupos (met) acrilato colgantes e hidroxilo terminales del polímero, de manera que pueden ser adaptados específicamente para satisfacer las necesidades del uso final deseado. De esta manera, la densidad de reticulación alta o baja después del curado por UV puede ajustarse para conseguir alta resistencia química, al rayado y al desgaste o una alta flexibilidad.

Estos y otros aspectos de la presente invención resultarán más evidentes a partir de la descripción detallada siguiente y las reivindicaciones adjuntas.

### Breve descripción de los dibujos

La invención se ilustra adicionalmente mediante el dibujo no limitativo siguiente, en el que:

La Figura 1 es un diagrama esquemático del procedimiento y el producto de la invención en una realización ejemplar.

### Descripción detallada de la invención

Tal como se usa en la presente memoria, en la descripción y en las reivindicaciones, incluyendo en los ejemplos y, si no se especifica expresamente lo contrario, todos los números pueden leerse como si estuvieran precedidos por la palabra "aproximadamente", aunque el término no aparezca expresamente. También, cualquier intervalo numérico indicado en este documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "poliol de poliéter" se refiere a una molécula que contiene una cadena de polioxialquileo (normalmente denominada poliéter) y uno o más grupos hidroxilo terminales. El término "colgante", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un grupo lateral o una cadena lateral unida a la cadena principal de poliéter. Tal como se usa en la presente memoria, el término (met) acrilato se refiere tanto a grupos metacrilato como a grupos acrilato. En una realización ejemplar representada en la Figura 1, mostrada con propósitos ilustrativos y que no pretende ser limitativa, se muestra la reacción de polietilenglicol, óxido de propileno y metacrilato de glicidilo para producir un poliol de poliéter que contiene metacrilato colgante. Tal como entenderá una persona con conocimientos en la materia, el valor de  $n$  dependerá del peso molecular del iniciador de polietilenglicol, y los valores de

x e y dependerán de las cantidades usadas de cada monómero en el procedimiento de polimerización, es decir, el número de moles de óxido de propileno y metacrilato de glicidilo, respectivamente, por mol del iniciador polietilenglicol. Tal como entenderá también una persona con conocimientos en la materia, el orden de las unidades de repetición de monómero en el polímero puede ser diferente al mostrado, por ejemplo, el polímero podría tener varias unidades de repetición que contienen (met) acrilato colgante en una fila, seguido por las unidades de repetición de óxido de alquileño, en cualquier orden y en cualquier número.

En el procedimiento de la presente invención, la mezcla de monómeros comprende un compuesto iniciador, conocido también como un "iniciador". Los compuestos iniciadores adecuados son los conocidos en la técnica de preparación de polioles de poliéter, y tienen al menos un hidrógeno activo según Zerewitinoff, normalmente entre 1 y 8 hidrógenos activos. La expresión "hidrógeno activo según Zerewitinoff" es bien conocida y se usa normalmente en la técnica, y tal como se usa en la presente memoria corresponde, en general, a un hidrógeno activo según se determina por el procedimiento descrito por Zerewitinoff en J. Am. Chem. Soc., Vol. 49, 3181 (1927).

Algunos ejemplos de iniciadores incluyen agua, alcoholes alifáticos, alcoholes aromáticos, fenoles, tioles, alcoholes que contienen acrilato, aldehídos y cetonas que contienen hidrógenos enolizables, ésteres malónicos, ácidos carboxílicos, éteres de glicol monoalquilo y polioles de poliéter (por ejemplo, los compuestos derivados a partir de un óxido de alquileño que se hace reaccionar con un polialcanol inferior y que tienen un peso equivalente de hidroxilo de entre 200 y 8.000 g/eq), y polioles de policarbonato y poliéster que tienen un peso equivalente de hidroxilo de 200-8.000 g/eq. Además, pueden usarse también compuestos que contienen hidrógeno activo que tienen uno o más grupos curables por UV. Especialmente útiles son los di- o polioles parcialmente (met) acrilados, (incluyendo polioles de poliéter o polioles de poliéster) y los compuestos de mono-, di- o poliglicidilo (met) acrilados. Tal como se usa en la presente memoria, el término "tiol" se refiere a compuestos de mono-, di- y politiol. También, tal como se usa en la presente memoria, el término "alcohol" se refiere a alcoholes mono-, di- y de mayor funcionalidad.

Algunos ejemplos de compuestos específicos incluidos dentro de las categorías anteriores incluyen butanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4 - butanodiol, 1,2-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, bisfenol A, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, almidón, (met) acrilato de hidroxietilo, (met) acrilato de hidroxipropilo, 3-acriloiloxi-2-hidroxipropil-metacrilato, glicerol parcialmente acrilado, trimetilolpropano parcialmente acrilado o pentaeritritol parcialmente acrilado y el producto de reacción de bisfenol-A-diglicidil-éteres con ácido acrílico, y tioles, tales como etano ditiol, propano ditiol, pentano ditiol y hexano ditiol. Pueden usarse también los productos oxialquilación de cualquiera de los mismos. Pueden usarse también combinaciones de dos o más iniciadores, dependiendo del producto final deseado.

Típicamente, el compuesto iniciador tendrá al menos un hidrógeno activo. Preferentemente, el compuesto iniciador tendrá entre 1 y 8 hidrógenos activos, más preferentemente 1-6 y más preferentemente 2-4 hidrógenos activos. El compuesto iniciador tendrá un hidrógeno activo con un peso equivalente de 31 a 8.000 g/eq de hidrógeno activo, más preferentemente 100-4.000 g/eq de hidrógeno activo, más preferentemente 200 -2.000 g/eq de hidrógeno activo. El compuesto iniciador está presente en la mezcla de monómeros en un intervalo del 0,2 - 97% en peso, más preferentemente, 2 - 50% en peso, más preferentemente 5 -30% en peso, todos los porcentajes en peso basados en el peso de la mezcla de monómeros y excluyendo el catalizador. Los compuestos iniciadores preferentes incluyen polioles de poliéter y poliéster.

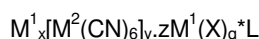
La mezcla de monómeros comprende también un óxido de alquileño. Tal como se usa en la presente memoria, para evitar confusiones, la expresión "óxido de alquileño" se refiere a compuestos que contienen epóxido, que no contienen un grupo (met) acrilato. Algunos ejemplos de óxidos de alquileño adecuados incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Pueden usarse también mezclas de dos o más óxidos de alquileño. Los óxidos de alquileño preferentes son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno y óxido de 2,3-butileno o sus mezclas. El óxido de alquileño estará presente en la mezcla de monómeros en un intervalo de 1 - 98% en peso, preferentemente 20 - 80% en peso, más preferentemente 30 - 60% en peso, en base al peso de la mezcla de monómero como un todo, y excluyendo el catalizador.

La mezcla de monómeros comprende además un compuesto de oxirano que contiene un grupo (met) acrilato. Un compuesto de oxirano es un compuesto que tiene un anillo de tres miembros que contiene un átomo de oxígeno y dos átomos de carbono en el anillo. Los compuestos de oxirano útiles en la presente invención contienen también un grupo (met) acrilato, y tienen un tamaño de 4-15 carbonos. Algunos ejemplos de compuestos de oxirano adecuados que contienen un grupo (met) acrilato son acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo. Es preferente el metacrilato de glicidilo. El oxirano que contiene un grupo (met) acrilato estará presente en la mezcla de monómeros en un intervalo de 2 - 85% en peso, preferentemente 10 - 60% en peso, más preferentemente 20 - 50% en peso, en base al peso de la mezcla de monómeros como un todo, y excluyendo el catalizador.

La polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC). El uso de catalizadores de DMC en la preparación de polioles de poliéter es bien conocido en la técnica. Ejemplos adecuados de

procedimientos para la preparación de catalizadores de DMC y el uso de los mismos en la preparación de polioles de poliéter pueden encontrarse en las patentes US Nos. 3.278.457, 3.404.109, 3.941.849, 5.158.922, 5.482.908, 5.783.513, 6.613.714 y 6.855.658, incorporándose la totalidad de los contenidos de las mismas a la presente memoria, por referencia.

- 5 Como son conscientes las personas con conocimientos en la materia, los catalizadores de DMC se preparan mediante la reacción de sales de hexacianometalato con sales de metales de transición en presencia de ligandos orgánicos complejantes adecuados y, opcionalmente, con polímeros funcionalizados u otros adyuvantes de procesamiento para producir un compuesto con la fórmula dada a continuación:



- 10 en la que,

$M^1$  representa un metal seleccionado del grupo que consiste en  $Zn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Sn^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Mo^{+4}$ ,  $Mo^{+6}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $V^{+4}$ ,  $V^{+5}$ ,  $Sr^{+2}$ ,  $W^{+4}$ ,  $W^{+6}$ ,  $Cu^{+2}$  y  $Cr^{+3}$ ;

$M^2$  representa un metal seleccionado de entre el grupo que consiste en  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Co^{+3}$ ,  $Cr^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Mn^{+3}$ ,  $Ir^{+3}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Rh^{+3}$ ,  $Ru^{+2}$ ,  $V^{+4}$  y  $V^{+5}$ ;

- 15 X representa un anión seleccionado del grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianuro, carboxilato o nitrato;

L representa un ligando orgánico; y

x, y y q se eligen para mantener la electroneutralidad.

- 20 Son preferentes para su uso en la presente invención los catalizadores de hexacianocobaltato de zinc preparados mediante los procedimientos descritos en la patente US Nº 5.482.908, cuyo contenido se incorpora a la presente memoria por referencia. El catalizador de DMC puede estar unido también a un soporte, tal como se describe en la patente US Nº 6.362.126, incorporada también a la presente memoria, por referencia. Un catalizador particularmente preferente es un complejo de hexacianocobaltato de zinc con un polialquilenglicol. Los catalizadores de DMC usados en la presente invención causan que la reacción de adición se produzca predominantemente en una manera en la que el grupo oxígeno de la cadena de polímero en crecimiento se une covalentemente al grupo metileno del óxido de alquileo o (met) acrilato que contiene óxido. Esto resulta en un producto diferente al producido en las polimerizaciones catiónicas, tales como las catalizadas mediante  $BF_3$ , en el que la cadena de polímero en crecimiento ataca al oxirano en el carbono más sustituido, es decir, el unido a un grupo metilo o a un grupo metacrilato en los casos de óxido de propileno o metacrilato de glicidilo, respectivamente.

- 30 La concentración del catalizador es 10 - 5.000 ppm, preferentemente 25 - 2.500 ppm, más preferentemente 50 a 500 ppm, en cada caso, en base al peso del producto. Los tiempos de reacción para la polimerización están en el intervalo desde unos pocos minutos a varios días, preferentemente unas pocas horas.

La polimerización de la mezcla de monómeros puede llevarse a cabo en un modo semi-continuo o de manera continua, usando el procedimiento de adición continua de iniciador (CAOS).

- 35 En el procedimiento semi-continuo, el catalizador de DMC y el iniciador (y opcionalmente un disolvente y/o el residuo del producto o un producto similar al que se está preparando) se cargan en el reactor y se calientan en vacío para desecarlos. Una parte del óxido de alquileo o una mezcla del óxido de alquileo y el oxirano que contiene (met) acrilato son alimentados al reactor, mientras se supervisa la presión del reactor. Una vez que el catalizador se ha activado, evidenciado por una caída de presión del reactor, el óxido de alquileo y el oxirano que contiene (met) acrilato restantes se añaden continuamente en cantidades medidas hasta que se alcanza el peso molecular deseado del poliol de poliéter que contiene (met) acrilato colgante.

- 40 El procedimiento CAOS difiere del procedimiento semi-continuo solo en que no todo el iniciador es cargado al reactor inicialmente. De esta manera, además del óxido de alquileo y el oxirano que contiene (met) acrilato, una parte o la totalidad del iniciador es alimentada continuamente al reactor, durante la alcoxilación. Típicamente, las tasas de suministro se ajustan de manera que el suministro de iniciador se completa antes del suministro de todo el óxido de alquileo y el oxirano que contiene (met) acrilato. Si se desea, puede dosificarse también catalizador de DMC adicional durante la alcoxilación. Los procedimientos CAOS se describen en detalle en la patente US Nº 5.777.177, y son bien conocidos en la técnica.

- 50 Tanto con el procedimiento semi-continuo como con el procedimiento CAOS, puede emplearse un procedimiento "residuo" ("heel"). En un procedimiento "residuo", la carga inicial del reactor contiene, además del catalizador y cualquier compuesto iniciador, bien el producto o bien un material similar al producto que se está preparando. El

"residuo" tiene la ventaja de servir como un vehículo para el catalizador y cualquier iniciador que se carga inicialmente. Es particularmente útil para iniciadores de alto punto de fusión, sólidos o muy viscosos, y tiene la ventaja con respecto a un disolvente de que no necesita ser eliminado del producto.

La polimerización de la mezcla de monómeros, catalizada por los catalizadores DMC altamente activos, transcurre generalmente a temperaturas de 20 a 200°C, preferentemente en el intervalo de 60 a 150°C, de manera especialmente preferente a temperaturas de 90 a 120°C. La reacción puede realizarse a presiones totales de 0,001 a 20 bar. La polimerización puede llevarse a cabo sin disolvente o en un disolvente orgánico inerte (aprótico), tal como, por ejemplo, tolueno, xileno, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, metil tetrahidrofurano, dioxano, benceno, hexano u otro disolvente adecuado, tal como conocerán las personas con conocimientos en la materia. Si se usa, la cantidad de disolvente es convencionalmente de 5 a 80% en peso con respecto a la cantidad del poliéter a producir. Preferentemente, la reacción se realiza sin disolvente. El rendimiento del monol o poliol de poliéter producido en la presente invención es mayor del 95%, preferentemente mayor del 97%, más preferentemente > 99%. El rendimiento se determina restando del 100% el % en peso de monómeros residuales detectados en el producto.

Opcionalmente, la polimerización puede llevarse a cabo en presencia de un antioxidante para proteger el grupo olefínico. Los antioxidantes adecuados son conocidos por las personas con conocimientos en la técnica de la química de UV e incluyen, por ejemplo, fenotiazina, hidroxil tolueno butilado (BHT), 1,4-benzoquinona, 1,4 naftoquinona, difenilfenilhidrazina, cloruro férrico, cloruro de cobre, azufre, anilina, t-butil-catecol, trinitrobenceno, nitrobenceno, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona (cloranilo), tris (N-nitroso-N-fenilhidroxilamina) de sal de aluminio (disponible en Albemarle como Firstcure NPAL) y similares. Fenotiazina y Firstcure NPAL son preferentes.

El antioxidante debería usarse en una cantidad eficaz para inhibir la polimerización del grupo olefina del monol o poliol de poliéter que contiene (met) acrilato colgante. Esto variará con la reactividad de la concentración del grupo (met) acrilato y la temperatura. Las cantidades de antioxidante, en porcentaje en peso con respecto al peso del compuesto de oxirano, puede variar de aproximadamente el 0,001 por ciento en peso a aproximadamente el 1 por ciento en peso y, más preferentemente, de aproximadamente el 0,01 por ciento en peso a aproximadamente el 0,5 por ciento en peso. Si no se usa el antioxidante, particularmente con catalizadores de DMC menos activos, el producto puede resultar muy coloreado, o puede producirse una gelificación del producto.

Los monoles y polioles de poliéter que contienen (met) acrilato colgante de la presente invención tienen entre 1 y 20 grupos olefínicos colgantes, más preferentemente, entre 2 y 8 grupos (met) acrilato colgantes, o cualquier número intermedio. Tal como entenderá una persona con conocimientos en la materia, el número de grupos (met) acrilato colgantes puede adaptarse específicamente para proporcionar las propiedades deseadas en el producto final, incluyendo la viscosidad, la tasa de curación y la densidad olefínica, que influirán en la resistencia al rayado, desgaste y química, la flexibilidad, etc., en el producto final. En general, el producto tendrá entre 0,1 - 5 equivalentes de olefina por kilogramo de producto, más preferentemente, entre 2 - 4 equivalentes de olefina/kg de producto. Los monoles y polioles de poliéter que contienen (met) acrilato colgante de la presente invención se caracterizan por tener un índice de polidispersidad de 1,0 - 1,4, más preferentemente, 1,0 - 1,3, más preferentemente, 1,0 - 1,25.

Los monoles y polioles de poliéter que contienen (met) acrilato colgante de la presente invención pueden caracterizarse además por tener un peso equivalente de hidroxilo de 200-9.000 g/eq, más preferentemente, 400-3.000 g/eq.

Los monoles y polioles de poliéter que contienen (met) acrilato colgante de la presente invención pueden usarse en composiciones de revestimiento que pueden ser curadas mediante una diversidad de procedimientos, incluyendo curado térmico o curado por exposición a radiación actínica, tal como radiación ultravioleta, infrarrojos, radiación gamma y haz de electrones. Estos procedimientos de curado y el equipo usado para llevarlos a cabo son bien conocidos por las personas con conocimientos en la materia. Las fuentes de radiación adecuadas incluyen, por ejemplo, mercurio, xenón, halógeno, lámparas de arco de carbono, luz solar y fuentes radiactivas. Cuando la composición está destinada a ser curada por radiación no ionizante, es deseable la presencia de un fotoiniciador.

Como iniciadores para una polimerización por radicales libres, es posible emplear iniciadores activables por radiación y/o activables por calor. Los fotoiniciadores que se activan por luz UV o visible son preferentes en este contexto, y muchos fotoiniciadores conocidos están disponibles comercialmente. Los iniciadores unimoleculares se denominan iniciadores de tipo I; los iniciadores bimoleculares se denominan iniciadores de tipo II. Los sistemas (tipo I) adecuados incluyen compuestos aromáticos de cetona, por ejemplo benzofenonas, en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis (dimetilamino)-benzofenona (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de dichos tipos. También son adecuados los iniciadores (tipo II) tales como benzoína y sus derivados, bencil cetales, óxidos de acilfosfina, tales como óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres fenilglioxílicos, canforquinona,  $\alpha$ -aminoalquilfenonas,  $\alpha,\alpha$ -dialcoxiacetofenonas y  $\alpha$ -hidroxialquilfenonas. También es posible usar mezclas de estos compuestos, y se pueden combinar con sensibilizadores, tal como conoce cualquier persona con conocimientos en la técnica de los revestimientos UV. El fotoiniciador se usará en cantidades en el intervalo 0,1 -12% en peso, preferentemente 1-5% en peso en base al peso de los compuestos polimerizables.

Cuando el curado se inicia térmicamente, los compuestos peroxi son adecuados, y se usan en cantidades en el intervalo 0,1-12% en peso, preferentemente 1-5% en peso en base al peso de los compuestos polimerizables. Algunos ejemplos de compuestos peroxi incluyen peróxidos de diacilo, por ejemplo peróxido de benzoilo, hidroperóxido de alquilo, tal como monohidroperóxido de diisopropilbenceno, perésteres de alquilo, tales como tert-butil perbenzoato, peróxidos de dialquilo, tales como peróxido di-tert-butilo, peroxidicarbonatos, tales como peróxido de dicarbonato de dicetilo, peróxidos inorgánicos, tales como peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio o si no compuestos azoicos, tales como 2,2'-azobis [N-(2-propenil)-2-metilpropionamidas], 1-[(ciano-1-metiletil)azo]formamidas, 2,2'-azobis (N-butil-2-metilpropionamidas), 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metilpropionamidas), 2,2'-azobis {2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)] propionamidas}, 2,2'-azobis {2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)] propionamidas, 2,2'-azobis {2-metil-N-[1,1-bis (hidroximetil)-2-hidroxietil] propionamidas y también benzpinacol. Los compuestos preferentes son aquellos que son solubles en agua o están en forma de emulsiones acuosas. Estos iniciadores de radicales libres puede combinarse familiarmente con aceleradores tales como aminas y ciertos iones metálicos, conocidos por las personas con conocimientos en la materia.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden mezclarse además con diluyentes reactivos como aditivos que se (co)polimerizan también en el procedimiento de curación. Dichos diluyentes reactivos se describen en P.K.T. Oldring (ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1981, SITA Technology, London pp. 237-285. Los ejemplos incluyen los ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, preferentemente ácido acrílico, y alcoholes tales como alcoholes monohídricos incluyendo los butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanoles isoméricos, así como alcoholes cicloalifáticos, tales como isobornol, ciclohexanol y ciclohexanoles alquilados, dicitlopentanol, alcoholes arilalifáticos, tales como fenoxietanol y nonilfenil-etanol, así como los alcoholes de tetrahidrofurilo. Los derivados alcoxilados de estos alcoholes también son adecuados. Los alcoholes dihidricos adecuados incluyen etilenglicol, propanodiol-1,2, propanodiol-1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, los butanodiolos isoméricos, neopentilglicol, hexanodiol-1,6, 2-etilhexanodiol y tripropilenglicol o también derivados alcoxilados de estos alcoholes. Los alcoholes dihidricos preferentes son hexanodiol-1,6, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Los alcoholes trihidricos incluyen glicerol o trimetilolpropano o sus derivados alcoxilados.

Debido a que los monoles y polioles de poliéter que contienen (met) acrilato colgante según la invención tienen una viscosidad relativamente baja, frecuentemente se requiere menos diluyente reactivo en comparación con los oligómeros acrilados de la técnica anterior para conseguir la misma viscosidad. En algunos casos serán deseables diluyentes no reactivos, tales como acetato, acetato de butilo, metanol u otro diluyente o disolvente no reactivo usado en la tecnología de revestimiento, tal como conocerá una persona con conocimientos en la técnica de los revestimientos.

Las composiciones de la presente invención pueden combinarse además con una o más resinas adicionales usadas típicamente en química UV, tales como resinas de epoxiacrilato, acrilatos de uretano, poliéster y otras resinas de poliéter, poliácrlato, poliamida y policarbonato que contienen grupos insaturados, tales como grupos acrílicos, metacrílicos, cinámicos, maleimida, dicitlopentadienilo, acrilamida, fumarilo, maleílo, alilo, propenilo, vinilo y/o viniléter.

Las composiciones de revestimiento producidas según la invención pueden mezclarse además con una gama muy amplia de sustancias y aditivos auxiliares. Estos incluyen cargas, pigmentos, colorantes, agentes suavizantes, agentes de mateado, agentes de desgasificación, tales como poliácrlatos, agentes de acoplamiento, tales como aminoalquiltrialcoxisilanos y agentes de control de flujo, tales como polisiloxanos, que se usan en las cantidades empleadas normalmente en la tecnología de revestimientos. Con el fin de mejorar la resistencia a influencias atmosféricas, tales como por ejemplo luz solar, pueden añadirse estabilizadores de luz, tales como absorbentes de UV y aminas estéricamente impedidas, en las cantidades usuales. Cuando se usan absorbentes de UV, generalmente, una proporción del fotoiniciador debe ser de un tipo que absorba longitudes de onda mayores. El uso de estabilizadores de luz y los distintos tipos se describe por ejemplo en A. Valet, Lichtschutzmittel fur Lacke, Vincentz Verlag, Hanover, 1996. También es posible usar disolventes que son inertes en el contexto de la polimerización por radicales libres, que se retiran, a continuación, entre el revestimiento y el endurecimiento, si es necesario aplicando calor. Las composiciones pueden ser también fotopolimerizadas mediante la exposición a radiación de haz de electrones. En general, la dosis necesaria es desde menos de de 1 megarad a 100 megarad o más.

En realizaciones adicionales, los monoles y polioles de poliéter que contienen (met) acrilato colgante de la presente invención pueden ser usados como bloques de construcción con compuestos que contienen isocianato para preparar acrilatos de uretano, prepolímeros isocianato- o hidroxil terminados usados, por ejemplo, en los revestimientos denominados "de doble curado" o adhesivos y dispersiones de poliuretano. Los monoles y polioles de poliéter que contienen (met) acrilato colgante de la presente invención pueden usarse de la misma manera que los monoles y polioles de poliéter estándar en la química, siempre que se tenga cuidado de que los grupos (met) acrilato no reaccionen o polimericen. Esto puede conseguirse mediante procedimientos conocidos, es decir, limitaciones de temperatura y adición de estabilizantes. Los estabilizantes adecuados son los mismos que los descritos anteriormente como adecuados para la síntesis de monoles y polioles de poliéter que contienen (met) acrilato colgante de la presente invención. Además, puede usarse un gas que contiene oxígeno como estabilizante.

Los isocianatos adecuados incluyen sustancialmente cualquier di- y/o poliisocianato orgánico. Pueden usarse di- y/o

poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos y las mezclas de dichos isocianatos. Son preferentes los diisocianatos de la fórmula  $R(NCO)_2$ , en la que R representa un residuo de hidrocarburo alifático que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, un residuo de hidrocarburo cicloalifático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, un residuo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono o un residuo de hidrocarburo aralifático que tiene de 7 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de isocianatos adecuados incluyen diisocianato de xilileno, diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2,3,3-trimetilhexametileno, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano, diisocianato de 4,4'-díciclohexilo, 1-diisocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona), diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 2,4' - o 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenildimetilmetano,  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o -p-xilileno, y triisocianato de 4,4',4"-trifenilmetano, así como sus mezclas. El diisocianato de hexametileno, diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano y diisocianato de isoforona y sus mezclas son los isocianatos actualmente preferentes. También son adecuados los triisocianatos monoméricos, tales como diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octametileno.

Los aductos de poliisocianato que contienen grupos isocianurato, iminoxadiazina diona, uretano, biuret, alofanato, uretidiona y/o carbodiimida son también útiles como el componente de isocianato. Dichos poliisocianatos pueden tener funcionalidades isocianato de 3 o más. Dichos isocianatos se preparan mediante trimerización u oligomerización de diisocianatos o mediante la reacción de diisocianatos con compuestos polifuncionales que contienen grupos hidroxilo o amina. El isocianurato de diisocianato de hexametileno es preferente, el cual puede prepararse según patente US N° 4.324.879.

Las composiciones de revestimiento que contienen los monoles y polioles de poliéter que contienen (met) acrilato colgante según la invención son adecuados para la producción de revestimientos, recubrimientos y lacas de alta calidad sobre diversos sustratos, tales como por ejemplo papel, cartón, cuero, textiles, vidrio, materiales plásticos, metal, por ejemplo aluminio o chapa de acero, que opcionalmente puede haber sido sometido a un tratamiento preliminar, así como metal en forma de las denominadas "bobinas", madera, en particular, parquet o materiales derivados de la madera, tales como por ejemplo tableros de fibras de densidad media, materiales plásticos, tales como por ejemplo policarbonato o lámina de cloruro de polivinilo (PVC), materiales minerales, tales como, por ejemplo, cemento, arcilla, minerales, cerámicas o dichos sustratos fabricados a partir de los materiales indicados anteriormente que ya han sido recubiertos, por ejemplo, automóviles o piezas de automóviles. Los sustratos que consisten en varios de los materiales indicados anteriormente también pueden ser revestidos.

La composición de revestimiento es aplicada al material a revestir mediante procedimientos convencionales conocidos en la tecnología de lacas, tales como extrusión, aplicación cuchilla, laminado, vertido, inmersión, colada centrífuga y pulverización en vacío. También son posibles procedimientos de impresión y otros procedimientos de transferencia conocidos en la industria de la impresión. El compuesto de revestimiento líquido es endurecido mediante irradiación con radiación ultravioleta o haces de electrones. Para este fin, el material revestido se mueve, por ejemplo, bajo un radiador de mercurio de presión media. El endurecimiento por medio de radiación UV se lleva a cabo de una manera conocida y se describe por ejemplo en P.K.T. Oldring (ed.), Chemistry & Technology UV & EB de Formulations for Coatings, Inks. & Paints, Vol. 1, 1991, SITA Technology, London pp.167-269.

### Ejemplos

Los ejemplos siguientes pretenden ilustrar la invención y no deben interpretarse, de ninguna manera, como limitativos de la invención.

Los materiales siguientes se usan en los Ejemplos:

<b>PPG-425:</b>	Un poliol de poliéter dihidroxi funcional que tiene un peso molecular de 425 g/mol basado en propilenglicol propoxilado
<b>EO:</b>	óxido de etileno
<b>PO:</b>	óxido de propileno
<b>GMA:</b>	metacrilato de glicidilo
<b>Catalizador de DMC:</b>	complejo de hexacianocobaltato de zinc con polialquilenglicol preparado usando el procedimiento descrito en el documento US N° 5.482.908, ejemplo 3
<b>Albermarle Firstcure NPAL:</b>	sal de tris (N-nitroso-N-fenilhidroxilamina) aluminio usada como antioxidante



**Ejemplo 1. Preparación de copolímero EO/GMA de MW 2.500 con 8 moles GMA**

Se cargaron PPG-425 (106 g) y tolueno (125 g) en un reactor de 1 litro junto con fenotiazina (0,06 g) y el catalizador de DMC (0,075 g). La mezcla de reacción se calentó en vacío con agitación y una purga de nitrógeno a ~70 °C, momento en el cual el tolueno comenzó a destilar y se recogió en la trampa de vacío refrigerada. Después de retirar ~10 gramos de tolueno de esta manera, la válvula de vacío se bloqueó y la mezcla de reacción se calentó a 120 °C. Se suministraron EO (18 g) y metacrilato de glicidilo (23 g) al reactor. Tras la activación, evidenciada por una rápida caída de la presión del reactor, la mezcla de reacción se enfrió a 110 °C y se suministraron EO (213 g) y GMA (261 g) al reactor a 1,8 y 2,2 g/min, respectivamente. Tras terminar la alimentación, la temperatura se redujo a 100 °C, y la mezcla de reacción se agitó a esta temperatura durante 30 minutos, antes de una separación por vacío durante 30 minutos. Los contenidos del reactor, un líquido amarillo pálido, de baja viscosidad (601 g; 97% de rendimiento), se recogieron para su análisis.

**Ejemplo 2. Preparación de copolímero PO/GMA de MW 2000 con 4 moles GMA**

Se cargó PPG-425 (170 g) en un reactor de 1 litro junto con Firstcure NPAL (0,08 g; 100 ppm) y el catalizador de DMC (0,08 g; 100 ppm). La mezcla de reacción se calentó bajo vacío (0,0345 bar) con agitación y una purga de nitrógeno a 120 °C. Se preparó una mezcla de PO:GMA (64:36 partes en peso) en un recipiente tipo "pope" para facilitar la co-alimentación de PO y GMA. Después de 30 minutos de extracción, la válvula de vacío al reactor se bloqueó y se suministraron 28 gramos de la mezcla PO:GMA al reactor a 10 g/min. Tras la activación, evidenciada por una rápida caída de la presión del reactor, la mezcla de reacción se enfrió a 110 °C y se suministraron 602 gramos adicionales de la mezcla PO:GMA a una velocidad de 4 g/min. La alimentación total consistió en PO (402 g) y GMA (228 g). Al terminar la alimentación, la temperatura se redujo a 100 °C y la mezcla de reacción se agitó a esta temperatura durante 30 minutos, antes de una separación por vacío durante 30 minutos. Los contenidos del reactor, un líquido casi incoloro, de baja viscosidad, (760 g; 95% de rendimiento) se recogieron para su análisis.

**Ejemplo 3. Preparación de copolímero EO/GMA de MW 2000 con 4 moles GMA**

Se cargó PPG-425 (170 g) en un reactor de 1 litro junto con Firstcure NPAL (0,08 g; 100 ppm) y el catalizador de DMC (0,08 g; 100 ppm). La mezcla de reacción se calentó en vacío (0,0345 bar) con agitación y una purga de nitrógeno a 120 °C. Después de 30 minutos de extracción, la válvula de vacío se bloqueó y se añadió 1,38 bar de nitrógeno al reactor. Se suministró EO (18 g) al reactor a 5 g/min. Tras la activación, evidenciada por una rápida caída de la presión del reactor, la mezcla de reacción se enfrió a 110 °C y se co-suministraron EO (384 g) y GMA (228 g) al reactor a tasas de alimentación de 2,5 y 1,5 g/min, respectivamente. Al terminar la alimentación, la temperatura se redujo a 100 °C, y la mezcla de reacción se agitó a esta temperatura durante 30 minutos, antes de una separación por vacío durante 30 minutos. Los contenidos del reactor, un líquido casi incoloro, de baja viscosidad, (761 g; 95% de rendimiento) se recogieron para su análisis.

La Tabla 1 muestra una descripción de, y unos datos analíticos para, las muestras preparadas en los ejemplos de poliéter que contiene (met) acrilato colgante descrito anteriormente. Las muestras son líquidos transparentes, casi incoloros, de baja viscosidad. El grupo de olefinas sobrevivió a las condiciones de la polimerización y se incorporó en el poliéter, tal como se indica mediante análisis GC e IR de las muestras de poliéter que contienen (met) acrilato colgante.

Tabla 1. Descripción y propiedades analíticas de los polímeros de poliéter que contienen (met) acrilato colgante representativos

	Descripción de producto	OH# (Teo)	OH# (Exp)	Visc. (cSt)	Mn	Mw	PDI	GMA ** Monómero por GC (%) en peso)	Acrilato (Teo) (eq/kg)	Acrilato (IR) (eq/kg)	Color (*)
Ej. 1	PPG-425 a 2.500 MW con 8 mol de GMA y 21 mol de EO	45,2	45,5	1.502	1.787	2.150	1,20	0,11	3,20	3,20	-
Ej. 2	PPG-425 a 2.000 MW con 4 mol de GMA y ~17 mol de PO	56,1	57,9	666	1.488	1.559	1,05	0,85	2,0	2,1	1
Ej. 3	PPG-425 a 2.000 MW con 4 mol de GMA y ~23 mol de EO	56,1	57,4	880	1.637	1.979	1,21	0,92	2,0	2,3	1
* Color en la escala Gardner											
** No se detectó óxido de propileno residual en la muestra											

**Ejemplo 4: Uso del ejemplo 1 solo o parcialmente en un revestimiento curable mediante UV-A con una buena resistencia química.**

Cada componente descrito en la Tabla 2 se pesó en un frasco de vidrio de 113,4 g. Los materiales se mezclaron a mano y se protegieron de la luz. Se aplicaron sobre paneles de vidrio con una película húmeda con un espesor de 101,6 micrómetros. El curado de los paneles se realizó mediante una lámpara Cure-Tek UVA-400 (disponible en H&S Autoshot) que tenía una bombilla de haluro de metal de 400 vatios y el conjunto lámpara estaba equipado con un filtro transparente. La irradiación se aplicó durante 4 minutos a una distancia de 25, 4 cm. La dureza al péndulo de las películas curadas y los ensayos de resistencia química se proporcionan en la Tabla 2.

La resistencia química se ensaya usando una gasa que se monta en un martillo de 907,18 g. La gasa se empapa en metil etil cetona (MEK). A continuación, el martillo con la gasa se mueve 100 veces hacia atrás y hacia delante (= 1 frotamiento doble) sobre la pintura. Si la pintura no se desintegra después de 100 frotamientos dobles, la pintura obtiene una lectura de "> 100".

La dureza al péndulo se realiza con referencia a la norma ISO 1522. Se usa un instrumento de dureza al péndulo König (Modelo 299-300, Erichsen GmbH & Co.). Se indica un promedio de tres carreras en segundos.

**Tabla 2. Formulaciones de revestimientos transparentes curables por UV-A usando el copolímero EO/GMA del Ejemplo N° 1**

Fórmula	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
Desmoloux VP LS 2266 <sup>1)</sup>	7,75 g	15,5 g		
Desmoloux VP LS 2258 <sup>1)</sup>	7,75 g			
Ejemplo N° 1	7,75 g	7,75 g	23,25 g	23,25
Irgacure 2022 <sup>3)</sup>	1,75 g	1,75 g	1,75 g	3,00 g
Acetato de butilo	4,41 g	4,41 g	4,41 g	3,16 g
Total	29,41 g	29,41 g	29,41	29,41 g
Resultados de ensayo				
Dureza al péndulo (como promedio de tres)	42,0	72,8	48,5	44,3
Frotamientos dobles con MEK	> 100	> 100	> 100	> 100
1) un acrilato epoxi aromático insaturado disponible en Bayer MaterialScience LLC, 2) un acrilato de uretano alifático insaturado disponible en Bayer MaterialScience LLC, 3) una mezcla de fotoiniciadores que contiene óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fosfina disponible en Ciba Specialty Chemicals.				

Todas las formulaciones mostraron una excelente resistencia química de 100 frotamientos dobles con MEK con buena dureza para una pintura curable con UV-A. Las formulaciones de ensayo N° 3 y N° 4 demuestran la alta reactividad de curado con UV-A del polímero EO/GMA del Ejemplo N° 1. La dureza al péndulo obtenida demuestra la elasticidad de la capa transparente.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de un poliéter que contiene acrilato y/o metacrilato colgante con funcionalidad hidroxilo o polihidroxilo, en el que el procedimiento comprende:

- 5 i) proporcionar una mezcla de monómeros que comprende al menos un óxido de alquileo, al menos un compuesto de oxirano que contiene un grupo acrilato o metacrilato, y al menos un compuesto iniciador que tiene al menos un hidrógeno activo según Zerewitinoff con un peso equivalente de 31 a 8.000 g/eq de hidrógeno activo; y
- ii) polimerizar la mezcla en presencia de un catalizador de complejo de cianuro de metal doble y, opcionalmente, en presencia de un disolvente aprótico y/o un antioxidante, en el que el índice de polidispersidad del monol o poliol resultante es de entre 1,0 y 1,4.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto iniciador tiene entre 1 y 8 hidrógenos activos/mol.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto iniciador está seleccionado de entre el grupo que consiste en agua, alcoholes alifáticos, alcoholes aromáticos, fenoles, tioles, alcoholes que contienen acrilato, aldehídos y cetonas que contienen hidrógenos enolizables, ésteres malónicos, ácidos carboxílicos y anhídridos, glicol monoalquil éteres, polioles de poliéter derivados de un óxido de alquileo que se hace reaccionar con polialcanoles inferiores y que

15 tienen un peso equivalente de hidroxilo de entre 200 y 8.000 g/eq, polioles de poliéster y polioles de policarbonato que tienen un peso equivalente de hidroxilo de entre 200 y 8.000 g/eq y sus combinaciones.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileo está seleccionado de entre el grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de estireno y sus mezclas.

20 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto de oxirano que contiene un grupo acrilato o metacrilato está seleccionado de entre el grupo que consiste en acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y sus combinaciones.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la polimerización se lleva a cabo a entre 60° y 150°C.

25 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileo, el compuesto de oxirano que contiene un grupo acrilato o metacrilato, y el compuesto iniciador están cada uno presentes en las siguientes cantidades: 1-98% en peso de óxido de alquileo, 2-85% en peso de compuesto de oxirano que contiene (met) acrilato, y 0,2-97% en peso de compuesto iniciador, donde las cantidades de los tres componentes juntos suman el 100% en peso.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador es un complejo de hexacianocobaltato de zinc con un polialquilenglicol.

30 9. Un poliéter que contiene acrilato y/o metacrilato colgante con funcionalidad hidroxilo o polihidroxilo, preparado mediante el procedimiento según la reivindicación 1, en el que poliéter que contiene acrilato y/o metacrilato colgante con funcionalidad hidroxilo o polihidroxilo tiene entre 1 y 20 grupos acrilato y/o metacrilato colgante, un peso equivalente de hidroxilo de 200-9.000 g/eq, y que tiene un índice de polidispersidad de 1,0 a 1,4, y en el que ese poliéter que contiene acrilato y/o metacrilato colgante con funcionalidad hidroxilo o polihidroxilo comprende alquilenóxidos en la mezcla de

35 monómeros en el intervalo del 30 al 60% en peso en base al peso de la mezcla de monómeros como un todo, y excluyendo el catalizador.

10. Una composición de revestimiento que comprende uno o más poliéteres que contienen acrilato y/o metacrilato colgante con funcionalidad hidroxilo o polihidroxilo según la reivindicación 9.

11. Composición de revestimiento según la reivindicación 10, que comprende además un iniciador.

40 12. Composición de revestimiento según la reivindicación 10, que comprende además un diluyente.

13. Dispersión de poliuretano que comprende uno o más poliéteres que contienen acrilato y/o metacrilato colgante con funcionalidad hidroxilo o polihidroxilo según la reivindicación 9.

14. Un acrilato de uretano que comprende uno o más poliéteres que contienen acrilato y/o metacrilato colgante con funcionalidad hidroxilo o polihidroxilo según la reivindicación 9.

45 15. Un prepolímero NCO terminal que comprende uno o más poliéteres que contienen acrilato y/o metacrilato colgante con funcionalidad hidroxilo o polihidroxilo según la reivindicación 9.

16. Un prepolímero OH terminal que comprende uno o más poliéteres que contienen acrilato y/o metacrilato colgante con funcionalidad hidroxilo o polihidroxilo según la reivindicación 9.

### Figura 1

