

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 489**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/107** (2014.01)  
**C08F 290/06** (2006.01)  
**C09D 4/06** (2006.01)  
**C08G 73/02** (2006.01)  
**C09D 11/101** (2014.01)  
**C09D 11/037** (2014.01)  
**C09D 155/00** (2006.01)  
**C08F 222/10** (2006.01)  
**C09D 11/30** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2020** **E 20181391 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2024** **EP 3929256**

54 Título: **Amino(met)acrilato polimérico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.06.2024**

73 Titular/es:  
**ALLNEX BELGIUM, S.A. (100.0%)**  
**Anderlechtstraat 33**  
**1620 Drogenbos, BE**

72 Inventor/es:  
**CAPPELLE, STEVEN y**  
**DE WAELE, LUC**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 974 489 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

Amino(met)acrilato polimérico

La presente invención se refiere a un aminoacrilato polimérico para uso en composiciones curables por radiación. La invención también se refiere a un proceso para la preparación del amino(met)acrilato polimérico; una composición curable por radiación que comprende el amino(met)acrilato polimérico; un método para recubrir un artículo de un sustrato con dicha composición curable por radiación y al uso del amino(met)acrilato polimérico en recubrimientos y tintas. El amino(met)acrilato polimérico es especialmente adecuado para aplicaciones de tintas litográficas u offset. El amino(met)acrilato polimérico se puede usar como sinergista para UV en composiciones curables por radiación. Los amino(met)acrilatos poliméricos de la invención son adecuados para mejorar el curado de recubrimientos o tintas usando luz UV estándar y/o luz LED UV.

Las lámparas LED UV, en comparación con las lámparas de arco de mercurio tradicionales, se usan cada vez más en aplicaciones de tintas gráficas, ya que son más seguras, más eficientes energéticamente y más respetuosas con el medio ambiente. Las lámparas LED UV emiten sustancialmente luz monocromática en la zona UV-A del espectro UV.

La inhibición del oxígeno es un problema antiguo para los recubrimientos que curan mediante polimerización por radicales libres. El oxígeno molecular puede inactivar físicamente el estado triplete del fotoiniciador/sensibilizador, o puede eliminar los radicales libres o los centros de radicales activos para producir radicales peróxido no reactivos. Los resultados finales oscilan desde propiedades de recubrimiento reducidas hasta superficies líquidas sin curar en el recubrimiento. Este problema es aún más pronunciado en los procesos de curado de baja intensidad, como el curado UV-LED o UVA, que con frecuencia dan como resultado superficies pegajosas y sin curar. Se conocen formas físicas y químicas de reducir la inhibición de oxígeno o mejorar el curado de la superficie.

La reticulación de un recubrimiento o tinta curable por UV sólo puede ser eficaz cuando existe una buena superposición con la absorbancia de la especie fotoiniciadora (PI). Solo un conjunto selecto de PI absorbe eficientemente en esta zona de longitud de onda específica, y todos apuntan a un buen curado del recubrimiento.

Sin embargo, durante su uso todavía existe un gran problema de inhibición de oxígeno, lo que conduce a un curado superficial incompleto que es más pronunciado.

Es posible usar sinergistas de aminas para mitigar la inhibición de oxígeno y ayudar a aumentar la reactividad de la superficie. Los sinergistas de amina se usan desde hace mucho tiempo en composiciones curables por radiación debido a su efecto sinérgico inducido por la presencia de átomos de nitrógeno que pueden actuar como dadores de electrones. Estos sinergistas de amina pueden ser alifáticos o aromáticos. Se sabe que los grupos amino aceleran la reticulación UV al participar en un mecanismo de cebado bimolecular, en presencia de fotoiniciadores (PI) como las benzofenonas. Debido a este mismo sistema de donación de electrones, también generan eficientes carbonos dadores de hidrógeno en la posición alfa del átomo de nitrógeno, que a su vez mejoran la reactividad del curado de la superficie tras la formación de especies radicales de rápida propagación. Además, actúan como eliminadores de oxígeno en formulaciones curables por radiación.

Los aminosinergistas que se encuentran actualmente en el mercado tienen la desventaja de que su uso en el curado con LED UV es limitado. Se ha demostrado que los materiales existentes no son muy adecuados para su uso en tintas, por ejemplo debido a problemas de migración en embalajes de alimentos o debido a su solubilidad parcial en agua que provoca que se impida el equilibrio aceite-agua de una tinta offset. Este suele ser el caso de las aminas alifáticas. Además, los aminosinergistas conocidos provocan a menudo el amarilleado.

Los sinergistas de aminas aromáticas suelen mostrar una baja solubilidad en agua y son más adecuados para aplicaciones de tinta offset. Los sinergistas de aminas aromáticas usados con frecuencia incluyen 4-N,N-dimetilaminobenzoato de etilo (EDB) y 4-N,N-dimetilaminobenzoato de 2-etilhexilo (EHA). Sin embargo, estos aminobenzoatos también tienen especies que pueden migrar en el recubrimiento curado. Además, el perfil toxicológico de estos compuestos no siempre es muy positivo.

El sinergista de amina aromática polimérico que tiene una cadena de poliéter entre los restos aminobenzoato como se describe en la patente internacional WO 2007/017298 puede dar lugar a menos especies que puedan migrar. Sin embargo, la introducción de una cadena de poliéter puede tener un efecto perjudicial sobre las propiedades del recubrimiento curado.

El documento US 2010/0048756 describe la preparación y el uso de aminoacrilatos a partir de la reacción de monómeros de acrilato difuncionales y aminas primarias (birreactivas) para mejorar la adhesión a sustratos plásticos. Normalmente, estos tipos de aminoacrilato contienen una cantidad considerable de compuestos de di(met)acrilato de bajo peso molecular que pueden migrar desde el recubrimiento o la tinta curados.

La patente europea EP1731541 describe la preparación de aminoacrilatos a partir de polioles (met)acrilados, etoxilados/propoxilados con aminas primarias y/o secundarias para producir compuestos que tienen una tendencia reducida a migrar desde composiciones curadas. La patente europea EP1731541 enseña que los monómeros de bajo peso molecular, tales como diacrilato de hexanodiol (HDDA) y trimetilolpropanotriacrilato (TMPTA), deben usarse en

menos del 10 por ciento (p/p) y más preferiblemente menos del 5 por ciento (p/p) de la composición curable con energía.

5 La patente internacional WO06131259 describe composiciones curables por radiación de baja extracción que contienen aminoacrilatos basados en tri- o tetraacrilatos etoxilados y/o propoxilados. El contenido de amina de los aminoacrilatos descritos es relativamente bajo, lo que los hace menos adecuados para su uso en aplicaciones de curado de baja energía.

La patente internacional WO 2017/095786 A1 describe aminoacrilatos poliméricos formados por la reacción de diacrilatos de polialquilenglicol con aminas birreactivas.

10 La patente europea EP 3 401 370 A1 describe productos de adición de (1) compuestos (met)acrilados que tienen dos o más grupos de éster (met)acrílico por molécula que reaccionan con (2) ciertos compuestos amino que se reivindican como muy adecuados para su uso como sinergista UV en composiciones curables por radiación.

Por lo tanto, existe una clara necesidad de un nuevo amino(met)acrilato que supere al menos algunos o todos los inconvenientes anteriores.

### Descripción detallada

15 Sorprendentemente, los inventores han encontrado ahora un compuesto que supera, al menos parcialmente, si no completamente, los problemas mencionados anteriormente proporcionando amino(met)acrilatos poliméricos como se describe en la reivindicación 1. Por consiguiente, el primer aspecto de la invención está relacionado con un amino(met)acrilato polimérico adecuado para su uso en composiciones curables por radiación, en donde dicho amino(met)acrilato polimérico es la reacción

20 Se ha descubierto sorprendentemente que las tintas que comprenden estos amino(met)acrilatos poliméricos proporcionan una excelente reactividad cuando se curan con luz UV, EB o LED, proporcionan un equilibrio de agua de tinta que es comparable con los aminobenzoatos estándar (tales como EDB o EHA) y proporciona tintas con compatibilidad de pigmentos mejorada en comparación con los aminoacrilatos estándar. Además, las tintas que comprenden el amino(met)acrilato polimérico tienen poco olor y son adecuadas para tintas de baja migración ya que la tinta comprende una menor cantidad de monómeros de (met)acrilato di o monofuncionales de bajo peso molecular. Además, el amino(met)acrilato polimérico permite sustituir los aminobenzoatos en tintas offset. Además, las tintas que comprenden los amino(met)acrilatos poliméricos no muestran un aumento significativo de la viscosidad cuando se almacenan durante un cierto período a temperaturas elevadas.

25 En la presente invención, una amina birreactiva (Aii) es una amina que tiene dos funciones NH reactivas. La amina birreactiva tiene dos grupos amino secundarios (-NH), o un grupo amino primario (-NH<sub>2</sub>). También es posible que para preparar el copolímero terminado en amina secundaria se use una mezcla de compuestos de amina primaria y compuestos que tienen dos grupos de amina secundaria.

30 En la presente invención, por (met)acrilato difuncional (Ai) se entiende un compuesto que comprende dos grupos (met)acrilato. El (met)acrilato B multifuncional es un compuesto que comprende dos o más grupos (met)acrilato. Preferiblemente, el (met)acrilato multifuncional comprende 3 o más, más preferiblemente 4 o más, tales como 5, 6, 7, 8, 9 o 10 grupos (met)acrilato.

35 En la presente invención, se debe entender que el término "(met)acrilato" abarca compuestos o derivados tanto acrilados como metacrilados, así como mezclas de los mismos. Por "(met)acrilato" se entiende más en particular compuestos que comprenden al menos un grupo acrilato (CH<sub>2</sub>=CHCOO-) y/o al menos un grupo metacrilato (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COO-). Cuando están presentes tanto grupos acrilato como grupos metacrilato, pueden estar presentes en el mismo o en diferentes compuestos. En ocasiones también se hace referencia al término "grupos éster (met)acrílico", que se refiere a la presencia de grupos acrílicos, grupos metacrílicos o una mezcla de ambos.

Un segundo aspecto está relacionado con un proceso para preparar el amino(met)acrilato polimérico descrito anteriormente que comprende las etapas de:

45 (i) hacer reaccionar al menos un compuesto di(met)acrilado (Ai) que comprende dos grupos (met)acrilato por molécula con al menos una amina birreactiva (Aii) para formar un copolímero terminado en amina secundaria (A); y

(ii) hacer reaccionar el copolímero terminado en amina secundaria (A) con al menos un (met)acrilato multifuncional (B) que contiene al menos dos grupos éster (met)acrílico y que es diferente del compuesto di(met)acrilado (Ai) para obtener el amino(met)acrilato polimérico.

50 Un tercer aspecto de la invención está relacionado con composiciones curables por radiación tales como recubrimientos o tintas que comprenden el amino(met)acrilato polimérico.

Un cuarto aspecto de la invención está relacionado con el uso de dicha composición curable por radiación en impresión offset.

Un quinto aspecto está relacionado con un sustrato recubierto con dicha composición curable por radiación.

Un sexto aspecto de la invención está relacionado con un método para recubrir un artículo o sustrato que comprende las etapas de

- 5 (a) proporcionar una composición curable por radiación que comprende el amino(met)acrilato polimérico como se describe aquí anteriormente,
- (b) aplicar dicha composición sobre una superficie, y
- (c) irradiar la superficie o el artículo con radiación actínica.

Otro aspecto está relacionado con un método para mejorar el curado superficial en recubrimientos y tintas que comprende las etapas de

- 10 (a) proporcionar una composición curable por radiación que comprende el amino(met)acrilato polimérico como se describe aquí anteriormente,
- (b) aplicar dicha composición sobre una superficie, y
- (c) irradiar la superficie o el artículo con radiación actínica.

- 15 En una realización según los aspectos anteriores de la invención, la relación molar del (met)acrilato multifunción (B) al copolímero terminado en amina secundaria (A) es al menos 2:1. La relación molar del compuesto de (met)acrilato (B) al copolímero amino (A) es preferiblemente no superior a 10:1, más preferiblemente no superior a 6:1.

Normalmente, se hace reaccionar un único tipo de compuesto de (met)acrilato multifuncional (B) con el copolímero terminado en amina (A). También es posible usar una mezcla de diferentes tipos de compuestos de (met)acrilato multifuncionales.

- 20 En otra realización, se usa un exceso molar de funciones amina frente a funciones (met)acrilato para preparar el copolímero de amina secundaria A. La cantidad del compuesto di(met)acrilado (Ai) al compuesto amina birreactiva (Aii) es tal que la relación molar del compuesto di(met)acrilado (Ai) con respecto al compuesto de amina birreactiva (Aii) es menor que 1. Preferiblemente, la relación molar del compuesto di(met)acrilado (Ai) con respecto al compuesto de amina birreactiva (Aii) es de 0,5 a 0,9, más preferiblemente de 0,6 a 0,8.

- 25 Es posible usar más de un tipo de amina birreactiva (Aii) y/o más de un tipo de (met)acrilato difuncional (Ai). Preferiblemente, se usa un tipo de amina birreactiva (Aii) y/o un tipo de (met)acrilato difuncional (Ai) en la preparación del copolímero de amina secundaria A.

- 30 En otra realización, el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) del copolímero terminado en amina (A) es al menos 250 Dalton, más preferiblemente al menos 300 Dalton, incluso más preferiblemente al menos 500 Dalton. El peso molecular es como máximo 10.000 Dalton, más preferiblemente como máximo 7.000 Dalton, incluso más preferiblemente como máximo 5.000 Dalton, lo más preferiblemente como máximo 2.500 Dalton.

- 35 Los pesos moleculares promedio en peso ( $M_w$ ) y los pesos moleculares promedio en número ( $M_n$ ) generalmente se miden mediante GPC, con muestras que se disuelven en THF, en una columna 3 $\times$ PLgel 5  $\mu$ m Mixed-D LS 300 $\times$ 7,5 mm. intervalo de PM de 162 a 377400 g/mol calibrado con patrones de poliestireno, a 40° C.

El amino(met)acrilato polimérico de la invención tiene una alta funcionalidad de (met)acrilato. El amino(met)acrilato polimérico puede contener 2 grupos (met)acrilato. Preferiblemente, el amino(met)acrilato polimérico comprende 3 o más, más preferiblemente 4 o más, tales como 5, 6, 7, 8, 9 o 10 grupos (met)acrilato.

- 40 El proceso para preparar el amino(met)acrilato polimérico comprende (i) hacer reaccionar al menos un compuesto di(met)acrilado (Ai) que comprende dos grupos (met)acrilato por molécula con al menos una amina birreactiva (Aii) para formar un copolímero terminado en amina secundaria (A); y (ii) hacer reaccionar el copolímero terminado en amina secundaria (A) con al menos un (met)acrilato multifuncional (B) que contiene al menos dos grupos éster (met)acrílico y que es diferente del compuesto di(met)acrilado (Ai). Las reacciones (i) y (ii) se denominan reacciones de adición de Michael.

- 45 En una realización, las reacciones (i) y/o (ii) pueden transcurrir en ausencia de un disolvente y/o catalizador. Normalmente, las reacciones se pueden llevar a cabo a una temperatura entre -30 grados centígrados y +150 grados centígrados, la temperatura preferida es de 25 grados centígrados a 100 grados centígrados. Lo más preferiblemente, las reacciones tienen lugar entre 30 y 80 grados centígrados.

- 50 Las reacciones (i) y/o (ii) se llevan a cabo preferiblemente en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo bajo nitrógeno o argón. Sin embargo, esto no es necesario para una reacción exitosa.

En algunas realizaciones, se añaden inhibidores de la polimerización a la mezcla de reacción de las reacciones (i) y/o (ii). Esto puede ayudar a que no se produzca una polimerización indeseable durante la reacción de adición de Michael. Los inhibidores de la polimerización adecuados incluyen productos conocidos, tal como fenoles sustituidos, tal como 2,6-di-*tert*-butil-*p*-cresol, hidroquinonas, tales como metilhidroquinonas, y tioéteres, tal como tiodiglicol o fenotiazina. También se pueden añadir otros estabilizadores poliméricos durante o después de la reacción. Normalmente, se pueden usar fosfitos aromáticos o alifáticos.

(Met)acrilato difuncional (Ai)

En la presente invención, los (met)acrilatos difuncionales (Ai) son "di(met)acrilatos o (met)acrilatos que contienen dos grupos éster (met)acrílico por molécula.

Los (met)acrilatos difuncionales (Ai) se seleccionan normalmente de ésteres (met)acrílicos (Ai1), (met)acrilatos de poliéster (Ai2), (met)acrilatos de epoxi (Ai3) y/o (met)acrilatos de (poli)uretano. (Ai4). Dichos compuestos son bien conocidos en la técnica.

Los ésteres (met)acrílicos (Ai1) son ésteres del ácido (met)acrílico con dioles, es decir, con compuestos que contienen esencialmente dos grupos hidroxilo. Ejemplos de ésteres (met)acrílicos (Ai1) adecuados son ésteres de ácido (met)acrílico con dos polioles funcionales. Por "ácido (met)acrílico" se entiende ácido acrílico, ácido metacrílico o una mezcla de ambos. En particular, en el contexto de la presente invención se usa ácido acrílico. Por "poliol bifuncional" se entiende un compuesto que contiene 2 grupos hidroxilo. Frecuentemente el poliol usado es un poliol alifático. También se pueden usar polioles cicloalifáticos. Ejemplos de polioles alifáticos bifuncionales adecuados son (i) alcoholes dihidricos, tales como (poli)propilenglicoles (como por ejemplo propilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol); 1,3-propanodiol; (poli)etilenglicoles (como por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol); neopentilglicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol); 2-metil-1,3-propanodiol (MPD); 2-etil-2-butyl-1,3-propanodiol; 1-etil-2-metil-1,3-propanodiol; 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol; 1,3-butilenglicol; 1,4-butanodiol; 2,3-butanodiol; 2-butyl-2-etil-1,3-propanodiol (BEPD); pentanodiol; 2-metil-2-etil-1,3-propanodiol; 1,3-pentanodiol; 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol; hexilenglicol; 1,6-hexanodiol; 1,8-octanodiol; 1,12-dodecanodiol; 3-hidroxi-2,2-dimetilpropanoato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, hidroxipivalato de hidroxilpivalilo (HHPH); el hidroxipivalato de neopentilglicol) y/o 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (TMPD); y formas modificadas con lactona o lactida de estos y formas etoxiladas y/o propoxiladas de estos. También son adecuados polioles cicloalifáticos tales como 1,4-ciclohexanodiol, 3,5-dimetilciclohexanol (mezcla *cis/trans*), 1,4-ciclohexanodimetanol, triciclodecandimetanol, 1,3-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,2,4,4-tetrametilciclobutano, 1,3-diol, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, ciclooctanodiol, norbornanodiol, pinanodiol, decalindiol, dioxanoglicol, isosorbida y bisfenol A hidrogenado, (ib) polioles aralifáticos (tales como 1,3-xililendiol) y/o (ic) polioles aromáticos tales como 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano-bisfenol A. Preferiblemente, el diol es neopentilglicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol); 2-metil-1,3-propanodiol (MPD); dipropilenglicol, tripropilenglicol, 2-etil-2-butyl-1,3-propanodiol; 1-etil-2-metil-1,3-propanodiol; triciclodecano dimetanol, 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol; 1,3-butilenglicol; 1,4-butanodiol; 2,3-butanodiol; 2-butyl-2-etil-1,3-propanodiol (BEPD); pentanodiol; 2-metil-2-etil-1,3-propanodiol; 1,3-pentanodiol; 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol; hexilenglicol; 1,6-hexanodiol; 1,8-octanodiol; 1,12-dodecanodiol; 3-hidroxi-2,2-dimetilpropanoato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, hidroxipivalato de hidroxilpivalilo (HHPH); el hidroxipivalato de neopentilglicol) y/o 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (TMPD); 1,4-ciclohexanodimetanol, norbornanodiol o isosorbida. Lo más preferible el diol es neopentilglicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol); 2-metil-1,3-propanodiol (MPD); 1,4-butanodiol; pentanodiol; 1,6-hexanodiol; triciclodecano dimetanol o isosorbida diol. También se pueden usar mezclas de dioles.

Otros (met)acrilatos difuncionales (Ai) adecuados son los "(met)acrilatos de poliéster" (Ai2). Por este concepto se entiende acrilatos de poliéster, metacrilato de poliéster o mezclas de ambos. Los (met)acrilatos de poliéster se preparan usando poliésteres que contienen hidroxilo (polioles de poliéster). Estos se pueden preparar mediante esterificación de ácidos policarboxílicos con polioles mediante métodos bien conocidos (ver, por ejemplo, PJ Flory, J. Am. Chem. Soc. 58, 1877 (1936) y J. Am. Chem. Soc. 63, 3083 (1953) o mediante una reacción de apertura de anillo de un poliol con lactona como caprolactona o lactida. El poliol es un diol y el ácido policarboxílico es un compuesto de ácido dicarboxílico dando como resultado un di(met)acrilato de poliéster. Los compuestos adecuados son, p. ej., EBECRYL<sup>®</sup> 5849.

Otros (met)acrilatos difuncionales (Ai) adecuados son los (met)acrilatos de epoxi (Ai3). En este caso se hace reaccionar una resina epoxi con un ácido (met)acrílico en una cantidad estequiométrica, con respecto a la funcionalidad epoxi. A este respecto es particularmente adecuado el diglicidiléter de bisfenol A. Las resinas epoxi también pueden contener uno o más grupos hidroxilo. La reacción con ácido acrílico y/o ácido metacrílico conduce a la formación de otros grupos hidroxilo. Dichos ésteres acrílicos polihídricos o ésteres metacrílicos se denominan "(met)acrilatos epoxi" (Ai3). Por la presente se entiende acrilatos de epoxi, metacrilatos de epoxi y mezclas de ambos. Los compuestos adecuados incluyen, p. ej. EBECRYL<sup>®</sup> 600, EBECRYL<sup>®</sup> 3708, EBECRYL<sup>®</sup> 3701 y EBECRYL<sup>®</sup> 860.

Otros (met)acrilatos difuncionales (Ai) adecuados son (met)acrilatos de (poli)uretano (Ai4). Estos se forman mediante la adición de ésteres (met)acrílicos que contienen hidroxilo, tal como (met)acrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo, y sus versiones alcoxiladas, modificadas con lactona o lactida, a mono o oligómeros que contienen isocianato para dar los (met)acrilatos de (poli)uretano (Ai4). El término (poli)uretano se refiere tanto a uretanos como a poliuretanos, así como a una mezcla de ambos. Se prefieren los "di(met)acrilatos de poliuretano". Los (met)acrilatos

de (poli)uretano pueden ser diacrilatos de poliuretano, dimetacrilatos de poliuretano o mezclas de los mismos. Se prefieren los (met)acrilatos de poliuretano alifáticos y más particularmente los di(met)acrilatos de poliuretano alifáticos. Los compuestos adecuados incluyen EBECRYL<sup>®</sup> 8402, EBECRYL<sup>®</sup> 4858 y EBECRYL<sup>®</sup> 4859.

5 Los (met)acrilatos (Ai) difuncionales usados en la presente invención pueden ser compuestos monoméricos, oligoméricos y/o poliméricos. Normalmente, se usan compuestos (Ai) que tienen un peso molecular promedio en peso (Mw) de entre 150 y 2.000, más habitualmente entre 200 y 2.000 Dalton. Normalmente, el Mn de los compuestos (Ai) es como máximo 2.000, preferiblemente como máximo 1.000, más preferiblemente como máximo 500 y lo más preferiblemente 300 Dalton, y preferiblemente al menos 150 y 200 Dalton.

10 En una realización preferida de la invención, los (met)acrilatos difuncionales (Ai) se seleccionan de ésteres (met)acrílicos (Ai1) y/o (met)acrilatos de poliéster (Ai2). Particularmente preferidos en el contexto de la presente invención son los ésteres di(met)acrílicos (Ai1).

Amina birreactiva Aii

El (met)acrilato difuncional (Ai) como se describe anteriormente se hace reaccionar con compuestos de amina birreactiva (Aii) para formar un copolímero terminado en amina secundaria (A).

15 La amina birreactiva (Aii) puede ser cualquier amina que comprenda dos funciones NH reactivas hacia un compuesto de (met)acrilato. Por ejemplo, el compuesto amino (Aii) se selecciona de compuestos amino Aii-1 que contienen un (exactamente un) grupo amino primario y/o de compuestos amino (Aii-2) que contienen dos (exactamente dos) grupos amino secundarios. Los compuestos amino (Aii) que se usan en la presente invención tienen preferiblemente un peso molecular de 500 Dalton o menos, más preferiblemente de 300 Dalton o menos, incluso más preferiblemente de 200 Dalton o menos. En la presente invención, el peso molecular normalmente se calcula a partir de la fórmula química de la amina.

20 Ejemplos de compuestos amino (Aii-1) que contienen un grupo amino primario son aquellos que corresponden a la fórmula R1-NH2 (I) en donde R1 representa un alquilo, alquilo que está opcionalmente sustituido con grupos hidroxilo, alcoxi y/o arilo. Los compuestos (Aii-1) pueden, p. ej. seleccionarse de uno o más de los siguientes: metilamina, etilamina, etanolamina, n-propilamina, iso-propilamina, n-butilamina, isobutilamina, sec-butilamina, terc-butilamina, 3-metilbutilamina, n-pentilamina, isopentilamina, n-hexilamina, n-octilamina, n-dodecilamina, 2-etilhexilamina, isononilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, 2-metilciclohexilamina, bencilamina, 2-(2-aminoeto)etanol, 5-aminopentanol, 3-amino-1-propanol, isopropanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-metoxietilamina, 2-etoxietilamina, 3-metoxipropilamina, 1-metoxiisopropilamina, 3-etoxipropilamina, 3-isopropoxipropilamina, 3-(2-metoxietoxi)propilamina, 3-(2-etilhexiloxi)propilamina, furfurilamina, 4-(2-aminoetil)morfolina y mezclas de los mismos. Además de una amina primaria, los compuestos pueden comprender uno o más grupos amino terciarios. Los ejemplos incluyen N,N-dialquil-diaminoalcanos y N,N-dialcanol-diaminoalcanos adecuados son N,N-dialquildiaminopropanos y/o N,N-dialcanoldiaminopropanos, tales como N,N-dimetil-1,3-diaminopropano (DMAPA), N,N-dietil-1,3-diaminopropano, N,N-dietanol-1,3-diaminopropano, N,N-di-n-propil-1,3-diaminopropano, 4-morfolinopropilamina, 3-(N-piperidin)propilamina y/o N,N-difenil-1,3-diaminopropano.

25 Los compuestos de amina birreactiva adecuados (Aii-2) que pueden usarse son, p. ej., aquellos que corresponden a la fórmula R2HNR4-NHR3 (II) en donde R2 y R3 representan, cada uno independientemente, un alquilo, opcionalmente sustituido por hidroxilo, alcoxi, amina terciaria y/o arilo, con la condición de que R2 y R3 puedan unirse para formar un anillo, y R4 se elige del grupo de cadenas de alquileo y aralquileo, que contienen hasta 50 átomos de carbono (normalmente hasta 20 átomos de carbono) y que pueden contener de 1 a 20 puentes éter (normalmente de 1 a 8 puentes éter) y/o de 1 a 3 puentes de amina terciaria. El término "alquileo", como se usa en la presente memoria, pretende designar radicales hidrocarbonados bivalentes lineales, ramificados o cíclicos. El término "aralquileo", como se usa en la presente memoria, pretende designar un alquileo en donde uno o más grupos de hidrógeno están reemplazados por grupos arilo. Preferiblemente, R4 se elige entre el grupo de los radicales bivalentes de etileno, 1,2-propileno, trimetileno, hexametileno, 2,2-dimetilpropileno, 1-metiltrimetileno, 1,2,3-trimetiltetrametileno, 2-metil-pentametileno, 2,2,4-(o 2,4,4-)trimetilhexametileno, metaxilileno, 3,5,5-trimetilciclohexil-1-en-3-metileno, bis(ciclohexil-4-en)metano, bis(4-metilciclohexil-3-en)metano, ciclohexil-1,3-eno, ciclohexil-1,4-eno, 1,4-bis(propoxil-3-eno)butano, 3,6-dioxaoctileno, 3,8-dioxadodecileno, 4,7,10-trioxatridecileno, poli(oxitetrametileno), poli(oxipropileno) con 2 a 15 unidades de óxido de 1,2-propileno, poli(oxipropileno-co-oxietileno) con 2 a 15 unidades de óxido de propileno y 2 a 15 unidades de óxido de etileno, 2,2-dimetilpropileno. Ejemplos de compuestos amino (Aii-2) incluyen N,N-dimetiletildiamina, 1,4,7-trimetildietilentríamina, piperazina, 2,3,5,6-tetrametilpiperazina, N,N'-Di-terc-butiletildiamina.

30 Se prefieren las alquilaminas (Aii-1) en donde el grupo alquilo comprende de 1 a 30 átomos de carbono, en particular de 1 a 18 átomos de carbono, más en particular de 1 a 14 átomos de carbono, incluso más particularmente de 1 a 8 átomos de carbono, cuyo grupo alquilo opcionalmente puede estar sustituido con uno o más grupos hidroxilo. El término "alquilo", como se usa en la presente memoria, se define como que incluye radicales hidrocarbonados monovalentes saturados que tienen restos lineales, ramificados o cíclicos o combinaciones de los mismos.

Se prefieren especialmente etilamina, n-propilamina, n-butilamina, n-hexilamina, 2-etilhexilamina, ciclohexilamina, n-

5 octilamina, n-dodecilamina, 2-(2-aminoeto)etanol, 5-aminopentanol, etanolamina, 3-amino-1-propanol, isopropanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol y N,N-dialquil-diaminoalcanos, y mezclas de los mismos. Particularmente ese prefiere etilamina, n-propilamina, isopropanolamina, n-butilamina, isobutilamina, n-pentilamina, isopentilamina, n-hexilamina, 2-etilhexilamina, n-octilamina y mezclas de las mismas. Los más preferidos son etilamina, n-propilamina, n-butilamina y mezclas de las mismas.

En la preparación del copolímero terminado en amina secundaria (A), preferiblemente, el (met)acrilato difuncional (Ai) se añade a la amina birreactiva (Aii) de manera que haya un exceso de amina presente durante toda la duración de la reacción. También puede ser posible invertir el orden y añadir la amina birreactiva al (met)acrilato difuncional. En el último caso se utiliza un exceso molar final de la amina birreactiva.

10 (Met)acrilato (B) multifuncional

El copolímero terminado en amina secundaria (A) en la presente invención se hace reaccionar además con un compuesto de (met)acrilato multifuncional (B) que es diferente del compuesto de (met)acrilato (Ai) para formar el amino (met)acrilato de la presente invención. Las condiciones de reacción son similares a las descritas anteriormente para la reacción del compuesto de (met)acrilato (Ai) con el compuesto amino (Aii); véase la reacción (ii) anterior.

15 Preferiblemente, la relación molar del compuesto de (met)acrilato multifuncional (B) al copolímero terminado en amina secundaria (A) es al menos 2:1. Preferiblemente, la relación no es superior a 10:1, más preferiblemente no superior a 6:1.

20 Normalmente se usa un único tipo de compuesto de (met)acrilato multifuncional (B), aunque se puede mezclar con uno o más tipos de otros compuestos de (met)acrilato multifuncionales. El amino(met)acrilato de la invención tiene una alta funcionalidad de (met)acrilato. Preferiblemente, la funcionalidad puede ser 2 o más y es preferiblemente 3 o más, más preferiblemente 4 o más, tal como 5, 6, 7, 8, 9 o 10.

25 El compuesto de (met)acrilato multifuncional (B) es diferente del compuesto de (met)acrilato difuncional (Ai). Preferiblemente, el compuesto (met)acrilado multifuncional (B) es un compuesto de (met)acrilato trifuncional o superior. Los compuestos (met)acrilados (B) son ésteres del ácido (met)acrílico con polioles, es decir, con compuestos que contienen tres o más grupos hidroxilo. Ejemplos de polioles trifuncionales o superiores adecuados para preparar compuestos (met)acrilados B incluyen alcoholes trihídricos, tales como, pero no se limitan a, trimetilolpropano, glicerol, lactona o formas modificadas con lactida de estos y formas etoxiladas y/o propoxiladas de estos; alcoholes tetrahídricos, tales como pentaeritritol o dímero de trimetilolpropano, formas modificadas con lactona o lactida de estos y formas etoxiladas y/o propoxiladas de estos; alcoholes hexahídricos tales como, pero se limitan a, dipentaeritritol, lactona o formas modificadas con lactida de estos y formas etoxiladas y/o propoxiladas de estos.

30 Amino(met)acrilato polimérico

35 El amino(met)acrilato polimérico tiene preferiblemente un contenido de dobles enlaces (calculado como meq C=C/g) de al menos 0,5 meq/g, más preferiblemente al menos 0,75 meq/g, lo más preferiblemente 1 meq/g. El contenido de nitrógeno del amino(met)acrilato polimérico de la invención es preferiblemente de 1 y 6 meq N/g, más preferiblemente entre 1,2 y 5 meq N/g y lo más preferiblemente entre 1,4 y 4 meq N/g. Normalmente, los amino(met)acrilatos poliméricos de la presente invención son líquidos a temperatura ambiente y tienen una viscosidad a 25 °C de 200 a 200.000 mPa.s, más preferiblemente de 500 a 100.000 mPa.s, lo más preferiblemente de 1.000 a 75.000 mPa.s. La viscosidad normalmente se mide usando un reómetro de tipo cono y placa MCR100 (Paar-Physica) siguiendo la norma ISO 3219. La geometría de medición para medir los amino(met)acrilatos poliméricos de la invención tenía un diámetro de 50 mm y un ángulo de 1 ° para el cono. La medición fue una curva de flujo en velocidad de corte controlada que oscilaba desde D=0 s-1 (viscosidad cero), D=2,5 s-1 hasta D=2500 s-1 a 25 °C.

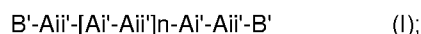
40 Los amino(met)acrilatos poliméricos según la invención tienen también un bajo olor después del curado, lo que los hace utilizables en aplicaciones tales como envasado de alimentos donde deben evitarse absolutamente los malos olores.

45 Además, estos amino(met)acrilatos muestran una vida útil lo suficientemente larga como para hacerlos utilizables en un entorno industrial. Finalmente, estos amino(met)acrilatos suelen tener un color bajo (por debajo de 1 Gardner), lo que los hace utilizables en recubrimientos, adhesivos o barnices transparentes.

Los amino(met)acrilatos poliméricos son particularmente muy eficaces en aplicaciones de curado de baja energía. También son adecuados en aplicaciones que requieren una alta velocidad de curado, como la industria de las artes gráficas.

50 Los amino(met)acrilatos poliméricos según la invención y/o las composiciones curables por radiación que los comprenden son muy adecuados para su uso como potenciadores del curado de superficies y, por lo tanto, aumentan el curado de superficies cuando se usan en recubrimientos para aplicaciones UV y más en particular aplicaciones LED UV. Ventajosamente actúan como aminosinérgicos.

El amino(met)acrilato polimérico puede ser un polímero como el representado por la fórmula (I)



en donde

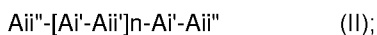
n es un número entero de 0 a 10

Ai' es una unidad derivada de un compuesto de di(metacrilato) Ai

Aii' es una unidad derivada del compuesto de amina birreactiva Aii

- 5 B' es una unidad derivada de un compuesto de (met)acrilato multifuncional B.

El copolímero terminado en amina secundaria puede estar representado por la fórmula (II):



en donde n es un número entero de 0 a 10.

Ai' es una unidad derivada de un compuesto de di(metacrilato) Ai

- 10 Aii' es una unidad derivada de un compuesto de amina birreactiva Aii

Aii'' es una unidad derivada de un compuesto de amina birreactiva Aii e incluye un grupo amina secundaria.

- 15 Los amino(met)acrilatos poliméricos de la invención se pueden usar para la fabricación de recubrimientos, pinturas, tintas, barnices (incluidos barnices de sobreimpresión) y adhesivos, pero también para la fabricación de recubrimientos en gel, compuestos, composiciones de moldeo o artículos 3D. Los materiales de la invención son además adecuados para su uso en impresión 3D.

Composiciones curables por radiación

- 20 Las composiciones curables por radiación usadas en la presente invención contienen preferiblemente al menos 0,5 por ciento en peso de uno o más amino(met)acrilatos poliméricos como se describió anteriormente (cualquiera de los anteriores). Más preferiblemente, la composición comprende al menos 2 por ciento en peso de uno o más amino(met)acrilatos según la invención. Lo más preferiblemente, la composición comprende al menos un 5 por ciento en peso de uno o más amino(met)acrilatos según la invención. La cantidad de amino(met)acrilatos poliméricos según la invención normalmente no supera el 99 por ciento en peso (porcentaje en peso). Preferiblemente, la cantidad de amino(met)acrilatos poliméricos según la invención normalmente no excede el 90, más preferiblemente el 75, lo más preferiblemente el 50 por ciento en peso (porcentaje en peso).

- 25 Se ha descubierto que el amino(met)acrilato polimérico de la invención es muy eficaz en curado UV y EB (haz de electrones) y puede usarse solo o junto con otro precursor polimérico curable por radiación (C). Por "otro" se entiende un (met)acrilato diferente del amino (met)acrilato polimérico de la invención.

- 30 El término precursor polimérico se usa para designar un monómero u oligómero o mezclas de los mismos que tienen una funcionalidad polimerizable adecuada, que comprende preferiblemente en los extremos de las cadenas o lateralmente a lo largo de la cadena, uno o más grupos acrílicos, metacrílicos o vinilos. Este precursor polimérico curable por radiación es generalmente un monómero u oligómero que comprende uno o más grupos acrílicos, metacrílicos o vinilos. Preferiblemente se trata de un compuesto (met)acrilado (C) que es diferente del amino(met)acrilato polimérico según la invención. La composición curable por radiación puede comprender opcionalmente 1 por ciento de uno o más compuestos (met)acrilados (C).

- 35 Los oligómeros (C1) preferidos incluyen oligómeros acrílicos (met)acrilados, (met)acrilatos de ácidos aromáticos, polibutadienos (met)acrilados, poliésteres (met)acrilados, (met)acrilatos de uretano, (met)acrilatos epoxi y (met)acrilatos hiperramificados tales como como (met)acrilatos de polioli-poliéster hiperramificados. Los oligómeros (C1) preferidos son aquellos que tienen un peso molecular promedio en peso de al menos 1.000 y no más de 6.000 Dalton.

- 40 Cuando se usa, la cantidad de oligómero (C1) en la composición curable por radiación es generalmente al menos 1 por ciento en peso, más preferiblemente al menos 5 por ciento en peso, lo más preferiblemente al menos 10 por ciento en peso. La cantidad de oligómero normalmente no excede el 95 por ciento en peso, más preferiblemente no excede el 90 por ciento en peso, lo más preferiblemente no excede el 75 por ciento en peso, con respecto al peso total.

- 45 La composición curable por radiación también puede contener monómeros (met)acrilados (C2) de menor peso molecular tales como ácido (met)acrílico, (met)acrilato de beta-carboxietilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de n-laurilo, (met)acrilato de octilo/decilo, (met)acrilato de 2-hidroxiethyl, (met)acrilato de fenoxietilo, mono(met)acrilato de nonilfenoletoxilato, (met)acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo, (met)acrilato de 2-butoxiethyl, (met)acrilato de Cardura (el (met)acrilato del éster glicidílico del ácido neodecanoico también conocido como Cardura® E-10P), (met)acrilato de fenilglicidiléter y sus derivados etoxilados  
50 o/y propoxilados, los (met)acrilatos obtenidos de la esterificación con ácido (met)acrílico de éteres glicidílicos alifáticos, especialmente aquellos en donde la cadena alquílica comprende de 6 a 24 átomos de carbono, más preferiblemente

- de 8 a 18 átomos de carbono, y/o de ésteres glicídicos de ácidos carboxílicos saturados e insaturados, especialmente los ésteres glicídicos de ácidos alquilcarboxílicos de cadena larga en donde la cadena alquilo, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de triciclohexanodimetanol, di(met)acrilato de isosorbida, di(met)acrilato de di o tripropilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol etoxilado y/o propoxilado, di(met)acrilato de isosorbida y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, di(met)acrilato de bisfenol A y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, tri(met)acrilato de trimetilolpropano y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, tri(met)acrilato de di-trimetilolpropano, tri(met)acrilato de glicerol y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, triacrilato de pentaeritritol (PETIA) y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, penta o hexaacrilato de dipentaeritritol y sus derivados etoxilados y/o propoxilados.
- 5 Cuando se usa, la cantidad de monómeros (C2) en la composición curable por radiación es generalmente al menos 1 por ciento, preferiblemente al menos 5 por ciento en peso, más preferiblemente al menos 10 por ciento en peso. La cantidad de oligómero normalmente no excede el 99 por ciento en peso, preferiblemente no excede el 95 por ciento en peso, lo más preferiblemente no excede el 80 por ciento en peso con respecto al peso total.
- 10 En una realización específica de la invención, el compuesto (C) es un amino(met)acrilato diferente del amino(met)acrilato polimérico de la invención. Ejemplos de dichos amino(met)acrilatos son EBECRYL® 80, 81, 83, 85, LEO 10551, LEO 10552 o LEO 10553 disponibles en Allnex. Preferiblemente, sin embargo, no se usan dichos amino(met)acrilatos (C).
- 15 Las composiciones curables por radiación usadas en la presente invención generalmente comprenden al menos un fotoiniciador que es un compuesto que puede generar radicales mediante absorción de luz, típicamente luz UV. Los fotoiniciadores típicos se describen en "The Chemistry of Free Radical Polymerization", editado por Graeme Moad y David H. Solomon; Pergamon (1995), páginas 84 a 89. Los fotoiniciadores utilizables en las composiciones usadas en la invención se pueden seleccionar de hidroxicetonas, aminocetonas, bencildimetilcetales, acilfosfinas, derivados de benzofenona, tioantonas y mezclas de los mismos. Se prefieren los fotoiniciadores poliméricos o multifuncionales conocidos por extraerse con menor facilidad que los productos monoméricos. Normalmente, la cantidad de fotoiniciador en la composición está comprendida entre 0 y 15 por ciento en peso, más preferiblemente entre 1 y 10 por ciento en peso, lo más preferiblemente entre 1 y 5 por ciento en peso.
- 20 Alternativamente, las composiciones curables por radiación de la invención se pueden curar sin fotoiniciador, normalmente mediante haz de electrones, aunque también es posible el curado por UV sin fotoiniciador, por ejemplo, cuando se usan lámparas Excimer.
- 25 La composición curable por radiación también puede contener aditivos comúnmente usados en barnices, pinturas, recubrimientos, adhesivos y tintas, tales como agentes humectantes de sustrato, agentes antiespumantes, agentes dispersantes, agentes modificadores de flujo, agentes deslizantes, diluyentes plastificantes, agentes retardantes de llama, agentes protección frente a UV, promotores de adhesión, sinérgicos de aminas, agentes reforzantes y estabilizadores. La cantidad total de aditivos comúnmente usados no suele exceder el 10 por ciento en peso. Preferiblemente, la composición comprende de 0,01 a 5 por ciento en peso de aditivos comúnmente usados como se describe aquí anteriormente.
- 30 La composición curable por radiación también puede contener uno o más pigmentos, tintes o colorantes. Los colorantes, tintes y pigmentos utilizables en las composiciones de la invención son todos pigmentos conocidos en la técnica. Puede encontrarse una lista de dichos pigmentos en el Índice de colores. Más particularmente, se pueden citar aquellos pigmentos tales como amarillo proceso 13 (Diarylide Yellow - Irgalite BAW de Ciba, Permanent GR de Clariant), pigmento magenta proceso 57 (Bona Calcium - Ilobona 4BY de Sun, Irgalite SMA de IGM), azul proceso 15.3 (Ftalocianina de cobre - Irgalite GLO de IGM, Hostaperm Blue B2G de Clariant), negro proceso 7 (Negro de carbón oxidado - Special Black 250; Special Black 350 de Degussa), etc. Los colorantes y/o pigmentos se usan preferiblemente en 0-50 por ciento en peso del peso total de la composición curable por radiación, más preferiblemente a 0-40 por ciento en peso.
- 35 La composición curable por radiación también puede comprender de 0 a 20 por ciento en peso de cargas o diluyentes o disolventes no reactivos. Las composiciones curables por radiación de la invención se pueden producir mezclando los compuestos seleccionados de las mismas mediante métodos convencionales conocidos. La mezcla se puede calentar, si se desea, para facilitar la mezcla.
- 40 Las composiciones curables por radiación como se describen aquí anteriormente se usan para fabricar barnices (incluidos barnices de sobrepresión), recubrimientos, pinturas, adhesivos y tintas. Por tintas se entiende tintas líquidas además de tintas en pasta. En particular, usando los amino(met)acrilatos según la invención se pueden fabricar tintas para flexografía, tintas para serigrafía, tintas para chorro de tinta, tintas offset y/o tintas para xerografía. Las tintas normalmente contienen pigmentos, tintes y/o colorantes además de otros posibles aditivos como cargas, modificadores de humectación y flujo, aditivos niveladores, modificadores de viscosidad y aditivos dispersantes. Además, se pueden usar en la fabricación de compuestos y recubrimientos en gel; composiciones de moldeo o para la fabricación de artículos 3D.
- 45 Los amino(met)acrilatos poliméricos según la invención también son muy adecuados para la preparación de

composiciones de recubrimiento y para el recubrimiento de diversos tipos de sustratos. Por tanto, otro aspecto de la invención se refiere a un método para recubrir un artículo o sustrato que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar una composición curable por radiación que comprende el amino(met)acrilato polimérico como se describe aquí anteriormente,
- 5 (b) aplicar dicha composición sobre una superficie, y
- (c) irradiar la superficie con radiación actínica.

Este método es particularmente adecuado para mejorar el curado de la superficie.

En este método se usa ventajosamente una lámpara LED UV como fuente de irradiación y más en particular una que emite a 365, 385, 395 o 405 nm.

- 10 En una realización, las composiciones se pueden aplicar a la superficie mediante cualquier técnica de recubrimiento, incluidas las técnicas de recubrimiento por pulverización, cortina, inmersión, almohadilla y rodillo, así como cualquier técnica de impresión tal como litografía, serigrafía, flexografía, huecograbado e impresión por chorro de tinta.

- 15 El sustrato a recubrir o entintar puede ser cualquier sustrato, como madera, metal, papel, plástico, tela, fibra, cerámica, hormigón, yeso, vidrio, etc. Se han obtenido buenos resultados con sustratos flexibles, especialmente con sustratos de papel y plástico. Los materiales de la invención permiten la aplicación de tintas, recubrimientos, pinturas y barnices (incluidos barnices de sobreimpresión) de la invención sobre materiales sensibles al calor como, p. ej., MDF, algunas aleaciones metálicas, etc.

El recubrimiento puede ser un recubrimiento transparente o un recubrimiento pigmentado. El recubrimiento pigmentado puede ser uno que esté basado en pigmentos claros (tales como blanco, azul claro, etc.).

- 20 La irradiación de la superficie se puede realizar mediante electrones de alta energía (EB) o radiación UV. Para la irradiación UV se pueden usar múltiples tipos de lámparas, desde las clásicas de media presión Hg, a lámparas UV de halógenos metálicos a diodos emisores de luz UV, sin excluir otras lámparas/LED que emiten luz UV.

- 25 Se pueden usar varios tipos de radiación actínica, tales como radiación ultravioleta (UV), radiación gamma y haz de electrones. Un medio preferido de curado por radiación es la radiación ultravioleta. Cualquier fuente de luz ultravioleta, siempre que parte de la luz emitida pueda ser absorbida por el fotoiniciador (sistema), puede emplearse como fuente de radiación, tal como una lámpara de mercurio de alta o baja presión, un tubo de cátodo frío, una luz negra, lámparas UV-A, una lámpara de xenón, un LED ultravioleta, un láser ultravioleta y una luz de flash o incluso fuentes de luz visible. Actualmente en el mercado encuentras LED UV de 365, 385, 395 y 405 nm.

- 30 Los recubrimientos, barnices (incluidos barnices de sobreimpresión), pinturas, adhesivos y tintas obtenidos mediante el método según la invención pueden curarse a altas velocidades de línea o con radiación de baja energía, lo que los hace muy adecuados para aplicaciones de embalaje, tales como embalajes de alimentos, pero también otros tipos de embalajes usados para productos de lujo como cosméticos y productos farmacéuticos. También se proporcionan en la presente invención materiales de envasado de alimentos recubiertos o entintados con una composición curable por radiación según la invención (cualquiera de las descritas).

- 35 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a los recubrimientos, barnices (incluidos barnices de sobreimpresión), pinturas, adhesivos y tintas obtenidos con el método de la invención y/o preparados a partir de los amino(met)acrilatos poliméricos según la invención.

Normalmente, la tecnología LED UV se usa en el mercado de las artes gráficas, en recubrimientos de madera, electrónica, fabricación de compuestos, recubrimientos en gel, composiciones de moldeo, impresión 3D, etc.

- 40 La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustrarán los aspectos y realizaciones de la presente invención.

#### Ejemplo 1

- 45 Se cargó un recipiente de reacción con 292 g de n-butilamina (4 moles) (amina birreactiva Aii), así como 200 ppm de estabilizador con respecto a la cantidad total de n-butilamina y HDDA. La mezcla de reacción se calentó y la temperatura se ajustó a 50 grados centígrados. Se añadieron gota a gota 678 g de HDDA (3 moles) ((met)acrilato Ai difuncional) de manera que la temperatura no excediera los 75 °C. Una vez que se completó la adición, la mezcla se hizo reaccionar adicionalmente durante 16 h a 60 °C. Después de esto, la mezcla de reacción se enfrió a 40 °C y se añadieron 932 g de tetraacrilato de ditrimetilopropano (2 moles) (DiTMPTA) ((compuesto met(acrilado) B) con agitación
- 50 durante un período de 30 min. Una vez completada la adición, la temperatura de reacción se aumentó a 70 °C y se dejó madurar a esta temperatura hasta la desaparición del pico de amina secundaria a 1642 cm<sup>-1</sup> en el espectro infrarrojo

## ES 2 974 489 T3

cercano. Se forma un producto transparente y de poco olor con una viscosidad de 41.000 mPa.s medida por C&P a 25 °C. El producto tiene un contenido de nitrógeno\* de 2,1 meq/g y un contenido de dobles enlaces\*\* de 3,2 meq/g. La cantidad de acrilato difuncional residual HDDA medida por HPLC-UV es inferior a 100 ppm.

La Tabla 1 muestra las cantidades de cada compuesto que se ha usado.

Tabla 1 - EBECRYL 45 es un acrilato de poliéter tetrafuncional disponible comercialmente en allnex.

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
butilamina	292 g (4 moles)	292 g (4 moles)	219 g (3 moles)	292 g (4 moles)	292 g (4 moles)	219 g (3 moles)	292 g (4 moles)	292 g (4 moles)			292 g (4 moles)
monoetanolamina									244 g (4 moles)		
N,N'-Dimetil-1-3-propanodiamina										408 g (4 moles)	
HDDA	678 g (3 moles)	678 g (3 moles)	452 g (2 moles)	678 g (3 moles)	678 g (3 moles)	452 g (2 moles)	678 g (3 moles)	678 g (3 moles)	678 g (3 moles)	678 g (3 moles)	
DPGDA											726 (3 moles)
DiTM PTA	932 g (2 moles)	1165 gr (2,5 moles)							932 (2 moles)	1165 (2,5 moles)	932 (2 moles)
EBECRYL45			1204 g (2 moles)	1204 g (2 moles)	1806 g (3 moles)						
OTA-480						960 g (2 moles)	960 g (2 moles)				
DPHA								2096 (4 moles)			
Viscosidad (mPa.s a 25 °C)	41.000	17.100	5.300	7.950	2.300	2.300	2.470	30.000	15.700	32.400	17.700
Contenido de N (meq/g)*	2,1	1,9	1,6	1,8	1,4	1,8	2,1	1,3	2,2	3,5	2,1
contenido de dobles enlaces (meq/g)**	3,2	3,7	3,2	2,8	3,6	2,5	2,1	7,2	3,2	3,6	3,1
HDDA/DPGDA residual (ppm)**	< 100	100	145	< 100	< 100	130	110	< 100	< 100	120	125

\*Se calcula el contenido de N

$$\text{meq/g de N} = \left( \frac{\text{peso de amina birreactiva Aii}}{\text{Pm de amina birreactiva Aii}} \times \text{número de átomos de nitrógeno presentes en el compuesto Aii} \right) / \left( \text{peso del compuesto B} + \text{peso del compuesto Ai} + \text{peso del compuesto Aii} \right) \times 1000$$

Ejemplo 1

$$\text{meq/g de N en el ejemplo 1} = \left( \frac{292 \text{ g} / 73 \text{ g/moles} \times 1}{932\text{g}+678\text{g}+292\text{g}} \right) \times 1000 = 2,1 \text{ meq/g}$$

5 \*\*El contenido de doble enlace se calcula:

$$\text{contenido en dobles enlaces (meq/g)} = \frac{\text{núm. de moles de compuesto B} \times (\text{funcionalidad (met)acrilato} + \text{núm. de moles del compuesto Ai} \times 2 - \text{núm. de moles del compuesto Aii} \times \text{funcionalidad NH})}{\text{peso del compuesto B} + \text{peso del compuesto Ai} + \text{peso del compuesto Aii}} \times 1000$$

$$\text{contenido de (met)acrilato (meq/g)} = \frac{(2 \text{ moles} \times 4) + (3 \text{ moles} \times 2) - (4 \text{ moles} \times 2)}{932\text{g} + 678\text{g} + 292\text{g}} \times 1000 = 3,2 \text{ meq/g}$$

10 \*\*\* La cuantificación del contenido de diacrilato de hexanodiol (= HDDA) y diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA) en los productos Radcure se realiza mediante cromatografía líquida de alto rendimiento con un detector ultravioleta (HPLC-UV) a  $\lambda = 210 \text{ nm}$  en una columna C18 de fase inversa.

Ejemplos comparativos

15 Los ejemplos comparativos 1 y 2 son aminoacrilatos preparados en una reacción de una sola etapa en donde se usa un exceso de compuesto (met)acrilado (Ai) frente a compuesto amino (Aii). Una desventaja de estos compuestos es que contienen una gran cantidad de compuestos de acrilato difuncionales de menor peso molecular que pueden migrar desde el recubrimiento curado.

En el ejemplo comparativo 1, el recipiente de reacción se carga con 219 g de n-butilamina (3 moles) así como 200 ppm de estabilizador con respecto a la cantidad total de n-butilamina y HDDA.

20 La mezcla de reacción se calentó y la temperatura se ajustó a 50 grados centígrados. Se añadieron gota a gota 904 g de HDDA (4 moles) de manera que la temperatura no excediera los 75 grados centígrados. Una vez que se completó la adición, la mezcla se hizo reaccionar adicionalmente durante 16 h a 60 grados centígrados hasta que la concentración de amino libre fue inferior al 0,02 por ciento, como se mide por titulación. Se forma un producto transparente con una viscosidad de 1.500 mPa.s medida por C&P a 25 °C. El producto tiene un contenido de amina de 2,6 meq/g y un contenido de dobles enlaces de 1,78 meq/g. La cantidad residual de HDDA medida por HPLC-UV es del 3,8 %.

25 El ejemplo comparativo 2 se produce de manera similar al ejemplo comparativo 1 excepto que la n-butilamina se reemplaza por monoetanolamina. Se forma un producto transparente con una viscosidad de 5.900 mPa.s medida por C&P a 25 °C. El producto tiene un contenido de amina de 2,7 meq/g y un contenido de dobles enlaces de 1,8 meq/g. La cantidad residual de HDDA medida por HPLC-UV es del 3,5 %.

30 Por lo tanto, basándose únicamente en la cantidad residual de diacrilato de bajo peso molecular, se podría anticipar que los recubrimientos o tintas curadas producidas con el amino(met)acrilato de la presente invención producirían niveles más bajos de compuestos extraíbles que con los ejemplos comparativos 1 y 2.

35 El ejemplo comparativo 3 es EBECRYL 10553 disponible comercialmente en allnex, que es un aminoacrilato de baja migración. Para preparar este ejemplo no se forma ningún copolímero terminado en amina secundaria. El producto tiene una viscosidad de 200 mPa.s medida por C&P a 25 °C y tiene un contenido de amina de 0,5 meq/g y un contenido de dobles enlaces de 4,3 meq/g. EBECRYL 10553 es menos adecuado para su uso en combinación con dispositivos de curado de baja energía, como lámparas LED UV, lo que puede deberse al hecho de que no es una amina secundaria o tiene un bajo contenido de amina.

40 El ejemplo comparativo 4 es EBECRYL LED 03 disponible comercialmente en allnex. Para preparar este ejemplo no se forma ningún copolímero terminado en amina secundaria. EBECRYL LED 03 tiene una viscosidad de 450 mPa.s medida por C&P a 25 °C y tiene un contenido de amina de 3 meq/g y un contenido de dobles enlaces de 1,9 meq/g.

El ejemplo comparativo 5 es SpeedCure EDB (4-(dimetilamina)benzoato de etilo) disponible comercialmente en Lambson.

## Ejemplos de aplicación

5 Con las composiciones anteriores y algunas composiciones comparativas se prepararon las siguientes formulaciones de tinta (tinta cian). La composición de las diversas formulaciones de tinta se proporciona en la Tabla 2. EBECRYL 870 es un oligómero de acrilato de poliéster hexafuncional y EBECRYL 1608 es un acrilato epoxi de bisfenol A diluido en OTA-480 de allnex. Omnirad TPO-L y Omnirad ITX son fotoiniciadores disponibles comercialmente de IGM.

Stab 12/1: inhibidor de la polimerización (disolución al 5 por ciento de NPAL en DPGDA diacrilato de dipropilenglicol); NPAL = Sal de tris(N-nitroso-N-fenilhidroxilamina)aluminio

formulación de tinta	Fex
EBECRYL 870	25-30
EBECRYL 1608	25-30
Stab 12/1	1
Pigmento cian Heliogen	17
Talco Westminster	6
Compuesto amino	0-7,5
80% Omnirad TPO-L; 20% OMNIRAD ITX	10
OTA-480	0-10

Tabla 2

10 Se probaron las formulaciones de tinta offset en cuanto a viscosidad, reactividad, resistencia a disolventes y comportamiento litográfico. Los resultados se resumen en las Tablas 3 y 4.

El curado de la tinta se realiza en una atmósfera ambiente mediante LED UV con un Phoseon Firejet enfriado por aire con una irradiancia máxima de 8 W/cm<sup>2</sup> a una longitud de onda de 365 nm (LED365). La distancia de la lámpara al sustrato es de 1 cm.

15 La velocidad de curado se expresa como la velocidad máxima de la cinta o la dosis mínima de UV (bajo una lámpara determinada) dando una película completamente curada. El curado superficial se prueba sobre una tinta de 1,8 µm aplicada sobre una película BOPP C58 (polipropileno biorientado) mediante la prueba del grafito. Esto se lleva a cabo poniendo un poco de negro de carbón de grafito (Lápiz núm. 2) sobre la superficie recubierta y frotando con un dedo y luego con un bastoncillo de algodón. Mientras quede un rastro negro en la superficie recubierta, la película no está completamente curada y se pasa nuevamente bajo el LED365. Si no queda ninguna mancha negra en la superficie, la superficie se considera curada. "10 m/min" significa que fue necesario curar a 10 m/min para pasar la prueba de grafito. La dosis de energía UV se deriva automáticamente de la irradiancia UV medida (W/cm<sup>2</sup>) con el radiómetro UV Power Puck(R) II y se registra el valor de la zona UVA (320-390 nm). El curado completo de la película se investiga mediante frotados dobles (IPA) con un taco empapado en isopropanol. Se requiere un mínimo de 50 frotados dobles con isopropanol para obtener un recubrimiento completamente curado con un rendimiento óptimo.

25

Tabla 3

Ejemplo de formulación	aminoacrilato	% en peso en tinta cian	viscosidad mPa.s a 25 °C (100 s <sup>-1</sup> )	Velocidad de curado superficial LED con 365 nm 8W (m/min)/dosis UV (mJ/cm <sup>2</sup> )	% de PE*	Frotados dobles de IPA
Ejemplo F1	Ej. de síntesis 1	7,5	39.300	10 / 960	29	>50
Ejemplo F2	Ej. de síntesis 2	7,5	36.550	12,5 / 770	28	>50
Ejemplo F3	Ej. de síntesis 3	7,5	37.300	15 / 640	29	>50
Ejemplo F4	Ej. de síntesis 4	7,5	34.900	12,5 / 770	29	>50

Ejemplo de formulación	aminoacrilato	% en peso en tinta cian	viscosidad mPa.s a 25 °C (100 s-1)	Velocidad de curado superficial LED con 365 nm 8W (m/min)/dosis UV (mJ/cm2)	% de PE*	Frotados dobles de IPA
Ejemplo F5	Ej. de síntesis 5	7,5	30.200	10 / 960	28	>50
Ejemplo F6	Ej. de síntesis 6	7,5	36.100	15 / 640	28	>50
Ejemplo F7	Ej. de síntesis 7	7,5	36.400	12,5 / 770	30	>50
Ejemplo F8	Ej. de síntesis 8	7,5	347.00	12,5 / 770	29	>50
Ejemplo F9	Ej. de síntesis 9	7,5	39.600	12,5 / 770	27	>50
Ejemplo F10	Ej. de síntesis 10	7,5	44.650	10 / 960	-	>50
Ejemplo F11	Ej. de síntesis 11	7,5	37.000	12,5 / 770	31	>50
Ejemplo F12	Ej. de síntesis 1	15	41.100	15 / 640	-	>50

\* % de EP: Las propiedades de equilibrio tinta-agua (absorción de agua) de la tinta se evalúan en un equipo hidroscoپیo y se expresan en % de EP. El dispositivo consiste en tres rodillos: un pequeño rodillo de goma (mide la adherencia de la película de tinta) y dos rodillos metálicos más grandes con temperatura controlada. Encima de los dos rodillos metálicos hay un espacio (depósito de tinta) donde se insertan 10 g de tinta. Los lados del baño de tinta se han sellado para que toda la tinta y el agua queden encerradas en ellos. La disolución fuente se gotea en la tinta a una velocidad de 1,3 ml/min, utilizando un sistema de bombeo preciso, ubicado en dos puntos por encima del baño de tinta. La tinta y la disolución fuente son forzadas conjuntamente a través de la abertura entre los rodillos, de modo que experimentan un esfuerzo cortante conjunto. Cuando comienza a aparecer un exceso de agua en la superficie de la tinta, la tinta se "satura" con agua, indicando el punto de emulsión (expresado en %).

Tabla 4

	Compuesto amino	% en peso en tinta cian	viscosidad mPa.s a 25 °C (100 s-1)	Velocidad de curado superficial LED 365 nm 8W (m/min)/dosis UV (mJ/cm2)	% de EP	Frotados dobles de IPA
Ejemplo comp. CF1	No	0	36.400	1,5 / 6.400	29	>50
Ejemplo comp. CF2	EDB SpeedCure	2,5	37.100	7,5 / 1.280	32	>50
Ejemplo comp. CF3	Ej. de síntesis comp. 1	7,5	37.250	15 / 640	33	>50
Ejemplo comp. CF4	Ej. de síntesis comp. 2	7,5	37.240	10 / 960	55	>50
Ejemplo comp. CF5	EBECRYL LEO 10553	7,5	39.620	3 / 3.200	-	>50
Ejemplo comp. CF6	EBECRYL LED 03	7,5	40.768	15 / 640	60	>50

5 La Tabla 4 muestra que las composiciones según la presente invención permiten obtener tintas que tienen una reactividad mejorada con CF1 donde no se añade aminoacrilato, pero también se comparan con formulaciones que usan, p. ej., EBECRYL 10553 que tiene un menor contenido de amino CF5. Además, los amino(met)acrilatos según la invención se pueden usar en una tinta offset ya que no impactan significativamente a las propiedades de equilibrio de la tinta.

10 La Tabla 5 muestra que las composiciones según la presente invención muestran también una velocidad de curado mejorada con respecto a CF1 donde no se añade aminoacrilato cuando se curan con una bombilla UV de mercurio de 80 W/cm de IST. Se puede obtener una reactividad similar a la de los aminobenzoatos disponibles comercialmente.

Tabla 5

	Viscosidad a 25 °C (mPa.s) 100 s-1	Velocidad de curado (m/min) Lámpara de Hg de 80W/cm
Ejemplo F2	38.300	45
Ejemplo F3	37.500	40
Ejemplo CF1 sin amino(met)acrilato	37.200	20
Ejemplo CF2 Speedcure EDB	35.400	45

5 Los aminoacrilatos más comunes a menudo no son estables en combinación con pigmentos y muestran un aumento de viscosidad cuando se almacenan durante un cierto período a temperaturas elevadas. Algunas de las composiciones anteriores se prueban con la siguiente tinta magenta.

Formulación de tinta	Tinta magenta Fax
EBECRYL 870	25-30
EBECRYL 1608	25-30
Stab 12/1	1
Pigmento magenta SMA	18
Talco Westminster	3
Compuesto amino	0-7,5
80% Omnirad TPO-L, 20% OMNIRAD ITX	10
OTA 480	8-13

Tabla 6

Después de 24 horas de almacenamiento de la tinta a temperatura ambiente, se midió la viscosidad inicial. Después de esto, las tintas se almacenaron a 60 °C en un horno ventilado y la viscosidad de la tinta se midió nuevamente después de 28 días.

10 La Tabla 7 a continuación muestra que las tintas basadas en amino(met)acrilatos de la presente invención muestran un aumento de viscosidad mucho menor en comparación con el ejemplo de síntesis comparativo 2.

Tabla 7

		Viscosidad inicial (Pa.s a 25 °C)		viscosidad (Pa.s a 25 °C) después de 28 días a 60 °C		% de aumento de viscosidad después de 28 días a 60 °C	
		tasa de corte 100 s-1	tasa de corte 2,5 s-1	tasa de corte 100 s-1	tasa de corte 2,5 s-1	tasa de corte 100 s-1	tasa de corte 2,5 s-1
F 13	Ejemplo de síntesis 1	42,4	102	55,6	164,2	31 %	61 %
F 14	Ejemplo de síntesis 3	36,5	95,1	42	153	15 %	61 %
F 15	Ejemplo de síntesis 4	44,9	109	61,6	176,2	37 %	62 %
F 16	Ejemplo de síntesis 6	34,1	94,6	45,1	161	32 %	70 %

		Viscosidad inicial (Pa.s a 25 °C)		viscosidad (Pa.s a 25 °C) después de 28 días a 60 °C		% de aumento de viscosidad después de 28 días a 60 °C	
		tasa de corte 100 s-1	tasa de corte 2,5 s-1	tasa de corte 100 s-1	tasa de corte 2,5 s-1	tasa de corte 100 s-1	tasa de corte 2,5 s-1
CF 7	Ejemplo de síntesis comp. 2	40,2	98	66,5	236	65 %	141 %
CF 8	EDB SpeedCure	42,9	96	54,6	136	27 %	42 %

5 Los amino(met)acrilatos según la presente invención también son adecuados para su uso en un barniz de sobreimpresión. Los resultados mostrados en la tabla 8 muestran que F17 y F18 muestran una reactividad significativamente mayor para los amino(met)acrilatos de la presente invención cuando se curan con una lámpara LED de 365 nm y 8 W en comparación con el ejemplo de formulación comparativo CF9 donde no se añade amino(met)acrilato. También notamos que es posible generar recubrimientos con bajo amarilleado después del curado.

Tabla 8

	CF9	F17	F18
EBECRYL 600	26	23	20
EBECRYL 160	39	34	30
EBECRYL 895	22	19	17
DPGDA	6	5	5
Ejemplo de síntesis 4		12	20
IRGACURE TPO-L	8	8	8
Viscosidad, 25 °C, mPa.s	980	1.550	1.950
Reactividad del curado superficial (m/min) / dosis de UV (mJ/cm <sup>2</sup> ) - prueba de grafito*, 365 nm, lámpara LED de 8W	< 1 / < 9.600	5 / 1.920	12,5 / 770
Amarilleado* directo (5m/min): valor b	4	3,84	3,34
Amarilleado después de 24 h: valor Δb	1,14	1,23	1,18
*La reactividad del curado de la superficie y el amarilleado del barniz de sobreimpresión se probaron en una película de 10 μm de espesor aplicada a un sustrato no poroso (papel blanco, Silico Ultraflat). Luego se evaluó el amarilleado de las muestras midiendo, después de varios períodos, los valores b de los valores LAB del sistema L*a*b (medidos con un instrumento Braive Supercolor). El valor Δb representa el valor medido en el sustrato recubierto restado del valor medido en el papel blanco Silico Ultraflat sin recubrimiento. Las muestras se curan a su reactividad de curado superficial. El amarilleado (valor Δb) se expresa como el valor b medido en el sustrato recubierto menos el valor del sustrato no recubierto.			

## REIVINDICACIONES

1. El amino(met)acrilato polimérico adecuado para su uso en composiciones curables por radiación, en donde dicho amino(met)acrilato polimérico es el producto de reacción de un copolímero terminado en amina secundaria (A) y un (met)acrilato multifuncional (B);
- 5 en donde dicho copolímero terminado en amina secundaria es el producto de reacción de un (met)acrilato difuncional (Ai) y una amina birreactiva (Aii); y
- en donde el (met)acrilato multifuncional (B) es diferente del (met)acrilato difuncional (Ai) y cuyo (met)acrilato multifuncional comprende dos o más grupos (met)acrilato.
- 10 2. El amino(met)acrilato polimérico adecuado para su uso en una composición curable por radiación según la reivindicación 1, en donde la relación molar del (met)acrilato multifuncional (B) al copolímero terminado en amina secundaria (A) es al menos 2:1.
3. El amino(met)acrilato polimérico según la reivindicación 1 o 2, en donde la relación molar de (met)acrilato difuncional (Ai) con respecto a la amina birreactiva (Aii) es inferior a 1, preferiblemente de 0,5 a 0,9.
- 15 4. El amino(met)acrilato polimérico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el (met)acrilato multifuncional (B) comprende 2 o más, preferiblemente 3 o más, lo más preferiblemente 4 grupos (met)acrilato o más.
5. El amino(met)acrilato polimérico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la amina birreactiva (Aii) se selecciona de una amina que comprende dos grupos amina secundarios o una amina que comprende un grupo amina primaria o una mezcla de los mismos.
- 20 6. El amino(met)acrilato polimérico según la reivindicación 1, en donde la amina birreactiva (Aii) es una amina primaria alifática, preferiblemente una amina primaria alifática C2-C8, un alcohol amínico o piperazina.
7. El amino(met)acrilato polimérico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el (met)acrilato difuncional (Ai) es preferiblemente un éster de ácido acrílico con un poliol bifuncional en donde el poliol bifuncional es preferiblemente butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, triciclodecandiol, isosorbidadiol.
- 25 8. El amino(met)acrilato polimérico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el amino(met)acrilato polimérico comprende 2 o más, preferiblemente 3 o más, lo más preferiblemente 4 grupos (met)acrilato o más.
9. El amino(met)acrilato polimérico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el amino(met)acrilato polimérico tiene un contenido de amina de al menos 1 meq/g, más preferiblemente al menos 1,2 meq/g, y en donde el contenido de amina del amino(met)acrilato polimérico se calcula como sigue:
- $$\text{meq/g de N} = \left( \frac{\text{peso de amina birreactiva Aii}}{\text{Pm de amina birreactiva Aii}} \times \frac{\text{número de átomos de nitrógeno presentes en el compuesto Aii}}{\text{peso del compuesto B} + \text{peso del compuesto Ai} + \text{peso del compuesto Aii}} \right) \times 1000$$
- 30 10. El amino(met)acrilato polimérico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el amino(met)acrilato polimérico tiene un contenido de dobles enlaces de al menos 1 meq/g, más preferiblemente al menos 1,5 meq/g, incluso más preferiblemente 2 meq/g, y en donde el contenido de dobles enlaces del amino(met)acrilato polimérico se calcula como sigue:
- $$\text{contenido en dobles enlaces (meq/g)} = \frac{\text{núm. de moles de compuesto B} \times (\text{funcionalidad (met)acrilato} + \text{núm. de moles del compuesto Ai} \times 2 - \text{núm. de moles del compuesto Aii} \times \text{funcionalidad NH})}{\text{peso del compuesto B} + \text{peso del compuesto Ai} + \text{peso del compuesto Aii}} \times 1000$$
- 35 11. Un proceso para preparar un amino(met)acrilato polimérico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de:
- (i) hacer reaccionar al menos un compuesto di(met)acrilado (Ai) que comprende dos grupos (met)acrilato por molécula con al menos una amina birreactiva (Aii) para formar un copolímero terminado en amina secundaria (A); y
- 40 (ii) hacer reaccionar el copolímero terminado en amina secundaria (A) con al menos un (met)acrilato multifuncional (B) que contiene al menos dos grupos éster (met)acrílico y que es diferente del compuesto di(met)acrilado (Ai) para obtener el amino(met)acrilato polimérico.
12. Una composición curable por radiación que comprende el amino(met)acrilato polimérico según las reivindicaciones 1 a 10.

13. La composición curable por radiación según la reivindicación 12, que es un recubrimiento curable por radiación o una tinta curable por radiación.
14. Uso de una composición curable por radiación según la reivindicación 12 o 13 para impresión offset.
15. Un sustrato recubierto con una composición curable por radiación según la reivindicación 12 o 13.
- 5 16. Un método para recubrir un artículo o sustrato que comprende las etapas de:
- (a) proporcionar una composición curable por radiación que comprende el amino(met)acrilato polimérico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,
  - (b) aplicar dicha composición sobre una superficie, y
  - (c) irradiar la superficie o el artículo con radiación actínica.
- 10 17. El método según la reivindicación 16, en donde la fuente de radiación actínica es una lámpara LED UV.
18. Un método para mejorar el curado superficial en recubrimientos y tintas que comprende las etapas de:
- (a) proporcionar una composición curable por radiación que comprende el amino(met)acrilato polimérico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,
  - (b) aplicar dicha composición sobre una superficie, e
- 15 (c) irradiar la superficie o el artículo con radiación actínica.