

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 485**

51 Int. Cl.:

C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/34 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2019** **PCT/EP2019/069041**
87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2020** **WO20012039**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2019** **E 19745062 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024** **EP 3820927**

54 Título: **Poli((met)acrilatos de uretano) dispersables en agua para revestimientos curables por radiación actínica**

30 Prioridad:

13.07.2018 EP 18183459

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.11.2024

73 Titular/es:

**MIWON AUSTRIA FORSCHUNG UND
ENTWICKLUNG GMBH (100.0%)
Parkring 18, Gebäude H
8074 Grambach, AT**

72 Inventor/es:

**AWAD, RAMI y
AWAD, PAUL-LUKAS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 989 485 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

Poli((met)acrilatos de uretano) dispersables en agua para revestimientos curables por radiación actínica

Campo de la invención

La presente invención se refiere a poli((met)acrilatos de uretano) dispersables en agua para revestimientos curables por radiación actínica, a su uso en la preparación de revestimientos curables por radiación actínica, y a un procedimiento para su producción.

Antecedentes de la invención

Los poli((met)acrilatos de uretano) dispersables en agua ya se conocen, por ejemplo, de los documentos EP 0 098 752 A2 y DE 29 36 039 A1. La hidrofilia de estos sistemas conocidos se debe a la presencia de centros iónicos, más particularmente de grupos carboxilato o grupos sulfonato, que tienen cationes de metales alcalinos o iones amonio como sus contraiones. Las aminas que están presentes a menudo, con el fin de la neutralización de los grupos ácido carboxílico o de los grupos ácido sulfónico en uretanos oligómeros o poliméricos estabilizados aniónicamente o del aumento de la masa molar mediante reacción de aminas multifuncionales con el prepolímero con funcionalidad isocianato, pueden producir un amarilleamiento de los barnices. Sin embargo, se ha considerado necesario el aumento deseado de la masa molar para reducir la pegajosidad de las películas producidas a partir de estos poli((met)acrilatos de uretano), después de la evaporación y antes del curado por radiación actínica. "Radiación actínica" o "radiación", como se usa aquí, se refiere a luz UV, y también a haces de electrones u otros haces de partículas de alta energía.

Otros poli((met)acrilatos de uretano) curables por radiación emulsionables en agua se conocen, por ejemplo, de los documentos EP 0 694 531 A2, DE 195 25 489 A1, DE 198 10 793 A1, DE 199 33 012 A1, DE 199 57 604 A1 y EP 1 591 502 A1. Para todos los productos obtenibles según los documentos mencionados, una característica común es que la producción de los poli((met)acrilatos de uretano) descritos en los mismos comprende la reacción con al menos una diamina o poliamina.

En el documento DE 10 2010 003 308 A1 se describen (met)acrilatos de uretano emulsionables en agua, en el que en la síntesis de estos se omite la adición de aminas que conducen a la extensión de la cadena del polímero para reducir el amarilleamiento. Una desventaja de estos sistemas es que, en lugar de ello, es obligatoria la adición de un poliéster hidroxifuncional que tiene una masa molar promedio en masa de 700 g/mol a 2 kg/mol y de un epoxiacrilato hidroxifuncional, ya que los poliésteres son propensos a la hidrólisis en un sistema acuoso.

En la solicitud de patente US 2010/0222448 A1 se describe una dispersión acuosa de poliuretano que, según la reivindicación 1, "se obtiene sometiendo una mezcla que comprende: a) al menos un di, tri o poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático, b) al menos un policarbonato diol, triol o poliol reactivo con isocianato, c) al menos un compuesto que comprende al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo insaturado polimerizable por radicales libres, y d) al menos un compuesto que comprende al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo activo dispersante, y opcionalmente; y e) al menos un compuesto que comprende al menos dos grupos reactivos con isocianato y que tiene un peso molecular de menos de 1000 g/mol, preferiblemente menos de 500 g/mol. Para la reacción y mediante la dispersión del producto de reacción obtenido en agua."[sic]

No se describe triol cicloalifático en la memoria descriptiva o en las reivindicaciones para uso en la síntesis de un poli((met)acrilato de uretano) acuoso a partir de dichos componentes (a), (b), (c), (d) y (e).

En la solicitud de patente CN 106 854 432 A se describe una composición de revestimiento acuosa curable por radiación que, según la reivindicación 1, comprende un polímero A que contiene tanto una amina terciaria como un grupo ácido carboxílico que es hidrófilo, y un compuesto de acrilato B que contiene de dos a seis, preferiblemente tres, grupos funcionales acrilato y/o metacrilato, en la que la fracción en masa de A en la porción sólida de la composición de revestimiento es de 40% a 100%, y la del compuesto B es hasta 60%. El polímero A se prepara, según la reivindicación 2

- sometiendo, en la primera etapa, un compuesto (A1) que contiene un grupo amino o imino, y un grupo hidroxilo, y un compuesto de acrilato (A2) que tiene de dos a seis, preferiblemente tres, grupos acrilato a una reacción de adición para obtener un compuesto D que contiene un grupo hidroxilo, un grupo acrilato y una estructura de amina terciaria,

- haciendo reaccionar, en la segunda etapa, un isocianato (A3, que, según el párrafo [0033] de la publicación en idioma chino, se selecciona del grupo que consiste en isocianatos alifáticos, alicíclicos y aromáticos, preferiblemente dicitohexilmetanodiisocianatos, 1,6-hexametilendiisocianato e isocianato de isoforona, y más preferiblemente dicitohexilmetanodiisocianato [H12 MDI]), un compuesto hidrófilo (A4) que contiene un grupo funcional ácido carboxílico hidrófilo, y un hidrógeno activo de isocianato con el compuesto D, y opcionalmente un poliol polimérico, opcionalmente un alcohol de molécula pequeña, opcionalmente con grupos hidroxilo y grupos acrilato al mismo tiempo.

En esta solicitud de patente no se mencionan trioles cicloalifáticos.

En la solicitud de patente EP 2 546 300 A1 se describe una dispersión acuosa que, según la reivindicación 1, comprende "una mezcla de una primera dispersión y una segunda dispersión, comprendiendo dicha primera dispersión al menos un prepolímero (A) (met)acrilado y, opcionalmente, al menos un compuesto (C) etilénicamente insaturado, y comprendiendo dicha segunda dispersión al menos un compuesto (B) con funcionalidad tiol, en la que la relación en equivalentes entre (i) la concentración de grupos tiol y (ii) la concentración de grupos met(acrilato) y, si están presentes, de grupos etilénicamente insaturados es 0.35 o menos, en la que dichas concentraciones se expresan en miliequivalentes por gramo de sólido contenido en dicha dispersión acuosa".

En esta solicitud se menciona un triol cicloalifático, a saber, ciclohexano-1,2,4-trimetanol(1,2,4-tris-hidroximetilciclohexano), que, sin embargo, no se incorpora como tal en una de dichas dispersiones, sino que se usa para preparar un compuesto politiol haciendo reaccionar ciclohexano-1,2,4-trimetanol con un ácido tiocarboxílico tal como ácido tioglicólico, ácido tioláctico, ácido alfa-mercaptopropiónico, ácido beta-mercaptopropiónico, ácido mercaptoacético, ácido mercaptoaléxico, ácido mercaptobutírico y/o ácido mercaptohexanoico, véase el párrafo [0107].

Objetivo de la invención

Era un objetivo de la presente invención desarrollar poli((met)acrilatos de uretano) curables por radiación, solubles en agua o dispersables en agua, que no manifiesten amarilleamiento, que estén exentos de bisfenol A (BPA) y de productos oligómeros o poliméricos derivados de los mismos, de emulsionante a base de etoxilato de alquilfenol (APEO) y también exentos de catalizadores a base de estaño, y que no necesiten la adición de otros adyuvantes, tales como polímeros hidroxifuncionales o aminas multifuncionales. La expresión molécula "multifuncional" quiere decir, en el contexto de esta invención, una molécula que tiene al menos dos de las funcionalidades bajo consideración. La expresión "(met)acrilato" quiere decir "metacrilato y/o acrilato", en el contexto de esta invención.

Este objetivo se ha conseguido proporcionando un poli((met)acrilato de uretano) **U** que se sintetiza a partir de los siguientes ingredientes esenciales: al menos un isocianato multifuncional **I** que se selecciona del grupo que consiste en isocianatos aromáticos y (ciclo)alifáticos multifuncionales, al menos un diol cicloalifático **H2** que tiene un número de átomos de carbono de dos a veinte, al menos un triol **H3** seleccionado del grupo que consiste en trioles cicloalifáticos y trioles heterocíclicos, que tienen un número de átomos de carbono de tres a veinte, un hidroxiaácido alifático **A** que tiene al menos dos átomos de carbono, al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo ácido, que se selecciona del grupo que consiste en un grupo carboxilo, un grupo ácido sulfónico o un grupo ácido fosfórico o fosfónico, y al menos un componente **R** que tiene al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo olefinicamente insaturado polimerizable por radicales, al menos una base **B** para la neutralización al menos parcial de los grupos ácidos del componente **A**, y un catalizador **C** para la formación de uretano, que es una sal o un complejo quelato de un metal de cualquiera de los grupos 3 a 15 del Sistema Periódico de los Elementos, de acuerdo con la nomenclatura actual de la IUPAC de 28-11-2016. Por isocianatos "multifuncionales" se entiende di- y/o poli-isocianatos que tienen dos, o más de dos, grupos isocianato por molécula. Por "compuestos (ciclo)alifáticos", se entiende uno o ambos de compuestos cicloalifáticos y compuestos alifáticos.

La invención también se refiere a un procedimiento para fabricar el poli((met)acrilato de uretano) **U** preferiblemente en un procedimiento multietapa que comprende las etapas de

a) preparación de un prepolímero **P1** haciendo reaccionar, opcionalmente en presencia de un disolvente inerte **S**, al menos un diol cicloalifático **H2** que tiene un número de átomos de carbono de dos a veinte, al menos un triol **H3** seleccionado del grupo que consiste en trioles cicloalifáticos y trioles heterocíclicos que tienen un número de átomos de carbono de tres a veinte, con un isocianato multifuncional **I** que se selecciona del grupo formado por isocianatos aromáticos y (ciclo)alifáticos multifuncionales, preferiblemente en presencia de un catalizador **C** como se define antes, para lograr una fracción de masa w_{NCO} de grupos isocianato (que tienen una masa molar de 42.017 g/mol) basada en la suma de las masas de componentes **H2**, **H3**, y **I** en la mezcla de reacción, de 4.5% a 8.5%,

b) adición al prepolímero **P1** de la etapa a), opcionalmente en presencia de un disolvente inerte **S**, de al menos un componente **R** que es un compuesto orgánico que tiene al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo insaturado polimerizable por radicales en su molécula, con una masa adecuada para disminuir la fracción en masa w_{NCO} de grupos isocianato, basada en la suma de las masas de componentes **H2**, **H3**, **I** y **R** en la mezcla de reacción, de 0.6% a 3.6%, para preparar un segundo prepolímero **P2** mediante reacción de los constituyentes mencionados,

c) adición al prepolímero **P2** de la etapa b), opcionalmente en presencia de un disolvente inerte **S**, de un hidroxiaácido alifático **A** que tiene al menos dos átomos de carbono, al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo ácido, que puede ser un grupo carboxilo, un grupo ácido sulfónico o un grupo ácido fosfórico o fosfónico, con una masa adecuada para disminuir la fracción en masa w_{NCO} de grupos isocianato basada en la masa de componentes **H2**, **H3**, **I**, **R** y **A** en la mezcla de reacción, de 0.0% a 0.05%, para preparar un polímero **P3**,

d) añadir al producto de la etapa c) un compuesto básico seleccionado del grupo que consiste en hidróxidos alcalinos, hidróxidos alcalinotérreos, amoniaco, disoluciones de hidróxido de amonio, aminas orgánicas e hidróxidos de amonio orgánicos, preferiblemente, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de litio, cada uno preferiblemente en forma de su disolución acuosa o disuelto en otros disolventes inorgánicos u orgánicos **S'**, más preferido acetona o

metil-isobutil-cetona, o mezclas de dos o más de estos compuestos básicos, al polímero **P3**, con una masa adecuada para neutralizar preferiblemente de 40% a 95% de los grupos ácido introducidos por el hidroxiaácido alifático **A** en el polímero **P3** preparado en la etapa de reacción c), en la que el disolvente **S'** empleado se tiene que seleccionar de manera que no interfiera con las reacciones previstas,

- 5 e) opcionalmente retirar el disolvente inerte **S** o el disolvente **S'**, que puede ser el mismo, o puede ser diferente, usado en las etapas a), b), c) y d), preferiblemente por destilación, y

- f) dispersar el producto de la etapa d) o el residuo de la etapa e) en agua para obtener una dispersión acuosa de un poli((met)acrilato de uretano) **U** con una fracción en masa de sólidos de preferiblemente 35% a 55%, y una viscosidad dinámica, medida a 23°C y una velocidad de cizalladura de 25 s⁻¹ en un viscosímetro de cono y placa, preferiblemente de 50 mPa.s a 1000 mPa.s, particularmente preferida de 300 mPa.s a 800 mPa.s.

Un grupo reactivo con isocianato es, en el contexto de esta invención, un grupo que tiene un átomo de hidrógeno de -OH, -NH o -SH que forma un enlace en una reacción de adición con una molécula con funcionalidad isocianato para formar un uretano o carbamato, una urea o un tiocarbamato.

- 15 Se ha encontrado, en el curso de la realización de los experimentos que han llevado a la presente invención, que las composiciones de revestimiento según la presente invención forman capas de revestimiento coherentes e uniformes sobre sustratos mediante secado físico, es decir, antes de someterlas a curado actínico, incluso sin la etapa de extensión de cadena que se realiza normalmente añadiendo aminas multifuncionales, o sin añadir polímeros hidroxifuncionales en la reacción con los isocianatos multifuncionales para aumentar la resistencia y dureza de las películas de revestimiento formadas después del secado.

20 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Las dispersiones acuosas de los poli((met)acrilatos de uretano) **U** se mezclan opcionalmente con al menos un (met)acrilato de bajo peso molecular **M** que tiene al menos dos, preferiblemente al menos tres funciones (met)acrilato por molécula y una masa molar promedio en número de hasta 1000 g/mol.

- 25 Tal mezcla de **U** y **M** preferiblemente tiene una insaturación específica, medida como la relación $n(\text{MA})/m_{\text{UM}}$ de la cantidad de sustancia $n(\text{MA})$ de grupos funcionales (met)acrilato y la suma m_{UM} de las masas m_{U} y m_{M} de componentes **U** y **M**, de al menos 1 mol/kg, preferiblemente al menos 1.5 mol/kg, y particularmente preferida al menos 2.0 mol/kg. La masa m_{U} es la masa de los poli((met)acrilatos de uretano) **U** dispersados, es decir, no se incluye la fase acuosa de la dispersión ni otros componentes añadidos, tales como biocidas o emulsionantes adicionales.

- 30 Las dispersiones acuosas anteriormente descritas de poli((met)acrilatos de uretano) **U** y mezclas de los mismos con **M** se pueden usar de manera especialmente ventajosa como materiales para revestir madera y sustratos que contienen madera.

En la síntesis de los (met)acrilatos de uretano se emplean preferiblemente los siguientes materiales de partida o eductos **U**:

- 35 El componente **I** comprende al menos uno, preferiblemente de uno a cuatro, más preferiblemente de uno a tres diisocianatos aromáticos o (ciclo)alifáticos **I2** y/o poliisocianatos **IP**, también denominados colectivamente "isocianatos". Se prefieren isocianatos alifáticos y cicloalifáticos. Un diisocianato **I2** es una molécula que tiene dos grupos isocianato, y un poliisocianato **IP**, también denominado más correctamente isocianato polifuncional, es una molécula que tiene más de dos grupos isocianato, en el contexto de esta invención. La expresión "isocianato multifuncional" quiere decir uno cualquiera de isocianatos difuncionales y polifuncionales, o una mezcla de ambos. Los poliisocianatos **IP** de esta invención son preferiblemente oligómeros de diisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos **I2**. La funcionalidad isocianato (NCO) de tal compuesto, que es el número medio de grupos funcionales -NCO en una molécula de isocianato, es generalmente al menos 1.8 y puede ser hasta 8, preferiblemente de 1.8 a 5, y más preferiblemente de 2 a 4. La fracción en masa w_{NCO} de grupos isocianato en componente **I**, definida como $w_{\text{NCO}} = m_{\text{NCO}}/m_{\text{I}}$ en la que m_{I} es la masa del componente **I**, calculada usando la masa molar del grupo isocianato $M_{\text{NCO}}=42.017$ g/mol, es generalmente de 0.05 kg/kg a 0.25 kg/kg (de 5% a 25%). De manera similar, la fracción en masa w_{NCO} de grupos isocianato en la mezcla de reacción se define como $w_{\text{NCO}} = m_{\text{NCO}}/m_{\text{RM}}$ en la que m_{RM} es la masa de la mezcla de reacción, calculada usando la masa molar del grupo isocianato $M_{\text{NCO}}=42.017$ g/mol. Por lo tanto, la masa m_{NCO} de grupos isocianato es $m_{\text{NCO}} = n_{\text{NCO}} \cdot M_{\text{NCO}}$ en la que n_{NCO} es la cantidad de sustancia de grupos isocianato en el compuesto o mezcla de compuestos en consideración.

- 50 Los diisocianatos **I2** son preferiblemente isocianatos que tienen de cuatro a veinte átomos de carbono. Son ejemplos de diisocianatos típicos los diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de tolueno (mezcla de isómeros 2,4 y 2,6, "TDI") y diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (1,1'-metilendibis(4-isocianatobenceno), "MDI"), diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de tetrametileno (1,4-diisocianatobutano), diisocianato de pentametileno (1,5-diisocianatopentano), diisocianato de hexametileno (1,6-diisocianatohexano), diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de tetradecametileno, derivados de diisocianato de lisina, diisocianato de trimetilhexano o diisocianato de tetrametilhexano, diisocianatos cicloalifáticos tales como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano ("H12MDI"), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-

(isocianatometil)ciclohexano ("IPDI", diisocianato de isoforona), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4- o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, y también mezclas de isómeros de 3 (o 4), 8 (o 9)-bis(isocianatometil)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano. También se pueden usar mezclas de dichos diisocianatos u oligómeros formados a partir de estos isocianatos multifuncionales.

Se da preferencia a isocianatos multifuncionales alifáticos o cicloalifáticos I, particular preferencia para la clase de isocianatos lineales y monocíclicos se da a diisocianato de hexametileno, 1,3-bis(isocianatometil)-ciclohexano, isocianato de isoforona y 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)-metano, y se da particular preferencia a 1,3-bis(isocianatometil)-ciclohexano, isocianato de isoforona y hexametilendiisocianato. El diisocianato de isoforona está presente usualmente en forma de una mezcla, en particular una mezcla de los isómeros cis y trans, por regla general en una relación en masa de alrededor de 60:40 a 80:20, preferiblemente en una relación en masa de alrededor de 70:30 a 75:25 y más preferiblemente en una relación en masa de alrededor de 75:25. Entre los isocianatos alifáticos policíclicos, se prefiere dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato que puede estar igualmente en forma de una mezcla de los diferentes isómeros cis y trans. Los isocianatos cicloalifáticos son aquellos que comprenden al menos un sistema de anillo cicloalifático. Los isocianatos alifáticos son aquellos que comprenden exclusivamente cadenas lineales o ramificadas, es decir, compuestos acíclicos.

También se contemplan isocianatos multifuncionales I superiores, que tienen en promedio más de dos grupos isocianato por molécula. Los ejemplos adecuados incluyen triisocianatos tales como triisocianato de nonano o 1,3,5-trisocianato-2-metilbenceno, o trímeros cíclicos de diisocianatos que tienen una estructura cíclica de isocianurato, tales como trímero de diisocianato de isoforona y trímero de diisocianato de hexametileno, o aquellos trímeros de diisocianato de isoforona y diisocianato de hexametileno que tienen una estructura trimérica asimétrica derivada de una iminooxadiazindiona cíclica.

Los isocianatos multifuncionales I adecuados también incluyen poliisocianatos que contienen grupos isocianurato, diisocianatos de uretdiona, poliisocianatos que contienen grupos biuret, poliisocianatos que contienen grupos uretano o grupos alofanato, poliisocianatos que comprenden grupos oxadiazintriona, poliisocianatos modificados con uretonimina, carbodiimida, poliisocianatos hiperramificados, prepolímeros de poliuretano-poliisocianato o prepolímeros de poliurea-poliisocianato de diisocianatos de alquileo de C₄ a C₂₀ lineal o ramificado, y de diisocianatos cicloalifáticos que tienen de seis a veinte átomos de carbono. Los di- y poli-isocianatos I que pueden usarse preferiblemente tienen una fracción en masa de grupos isocianato w_{NCO} (calculada como NCO, masa molar 42.017 g/mol) de 10% a 60%, basada en la masa del di- y poli-isocianato (mezcla), preferiblemente de 15% a 60%, y más preferiblemente de 20% a 55%. Se prefieren di- y poli-isocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, denominados en conjunto en lo sucesivo (ciclo)alifáticos para los propósitos de esta memoria descriptiva, siendo ejemplos los diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos mencionados anteriormente o mezclas de los mismos. Para la presente invención, es posible usar no sólo los di- y poli-isocianatos obtenidos mediante fosgenación de las aminas correspondientes sino también los preparados sin el uso de fosgeno, es decir, mediante procedimientos sin fosgeno. Según los documentos EP 0 126 299 A1, correspondiente a la patente de EE. UU. No. 4,596,678, documento EP 0 126 300 A1, correspondiente a la patente de EE. UU. No. 4,596,679 y el documento EP 0 355 443 A2 correspondiente a la patente de EE. UU. No. 5,087,739, por ejemplo, diisocianatos (ciclo)alifáticos, tales como 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatos alifáticos isoméricos que tienen seis átomos de carbono en el radical alquileo, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, y 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI), por ejemplo, pueden prepararse haciendo reaccionar las diaminas (ciclo)alifáticas con, por ejemplo, urea y alcoholes para dar ésteres biscarbámicos (ciclo)alifáticos y sometiendo dichos ésteres a escisión térmica en los diisocianatos y alcoholes correspondientes. La síntesis se realiza usualmente de manera continua en un procedimiento de circulación y en presencia, opcionalmente, de ésteres carbámicos N-(no sustituidos), carbonatos de dialquilo, y otros subproductos reciclados del proceso de reacción. Los di- o poli-isocianatos I obtenidos de esta manera contienen generalmente una fracción muy baja o incluso no medible de compuestos clorados, lo que conduce a índices de color favorables en los productos.

En una realización de la presente invención, los di- y poli-isocianatos I tienen un contenido total de cloro hidrolizable inferior a 200 mg/kg, preferiblemente inferior a 120 mg/kg, más preferiblemente inferior a 80 mg/kg, muy preferiblemente inferior a 50 mg/kg, en particular inferior a 15 mg/kg y especialmente inferior a 10 mg/kg. Esto puede medirse, por ejemplo, por medio de la memoria descriptiva ASTM D4663-98. Aunque, por supuesto, también se pueden usar di- y poli-isocianatos I que tienen un contenido de cloro más alto.

El componente H2 tiene en promedio más de uno, y menos de tres, y preferiblemente dos grupos hidroxilo por molécula, y comprende al menos uno, preferiblemente de uno a tres, más preferiblemente de uno a dos, y muy preferiblemente exactamente un compuesto cicloalifático hidroxifuncional, que tiene una masa molar inferior a 700 g/mol, preferiblemente inferior a 600 g/mol, más preferiblemente inferior a 500 g/mol, y muy preferiblemente inferior a 400 g/mol. Un diol cicloalifático es un diol que comprende al menos un sistema de anillo saturado. Los ejemplos de dioles cicloalifáticos son 1,2- y 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexanos, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroxietil)ciclohexanos, bis(4-hidroxi-ciclohexano)-isopropilideno y la mezcla de isómeros de 3(4),8(9)-dihidroximetiltríciclo-(5.2.1.0^{2,6})decano. Se da preferencia a 1,3- y 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, bis(4-hidroxiciclohexano)isopropilideno y la mezcla de isómeros de 3(4),8(9)-dihidroximetiltríciclo(5.2.1.0^{2,6}) decano ("TCD-DM"), y mezclas de estos.

Los dioles cicloalifáticos en el componente H2 pueden ser compuestos individuales, o mezclas de dos o más compuestos.

El componente H3 tiene en promedio más de dos y menos de cuatro y preferiblemente tres grupos hidroxilo por molécula y comprende al menos uno, preferiblemente de uno a tres, más preferiblemente de uno a dos y muy preferiblemente exactamente un compuesto trihidroxi heterocíclico o cicloalifático. Un compuesto cíclico preferido es isocianurato de 1,3,5-tris(2-hidroxietilo), denominado comúnmente "THEIC". Otros compuestos trihidroxi útiles son hexahidro-1,3,5-tris-(hidroxietil)-s-triazina (CAS No. 4719-04-4), y 1,2,4- y 1,3,5-trihidroxiciclohexano.

Las cantidades de **H2** y **H3** preferiblemente se deberían escoger de tal manera que la cantidad de sustancia de grupos hidroxilo $n(\text{OH})$ en los compuestos hidroxifuncionales **H2** y **H3**, $n(\text{OH}, \text{H2})$ y $n(\text{OH}, \text{H3})$ obedecen las siguientes reglas: $20\% \leq n(\text{OH}, \text{H2})/[n(\text{OH}, \text{H3}) + n(\text{OH}, \text{H2})] \leq 45\%$ y $55\% \leq n(\text{OH}, \text{H3})/[n(\text{OH}, \text{H3}) + n(\text{OH}, \text{H2})] \leq 80\%$, y preferiblemente, $25\% \leq n(\text{OH}, \text{H2})/[n(\text{OH}, \text{H3}) + n(\text{OH}, \text{H2})] \leq 50\%$ y $50\% \leq n(\text{OH}, \text{H3})/[n(\text{OH}, \text{H3}) + n(\text{OH}, \text{H2})] \leq 75\%$, y de manera particularmente preferida, $30\% \leq n(\text{OH}, \text{H2})/[n(\text{OH}, \text{H3}) + n(\text{OH}, \text{H2})] \leq 40\%$ y $60\% \leq n(\text{OH}, \text{H3})/[n(\text{OH}, \text{H3}) + n(\text{OH}, \text{H2})] \leq 70\%$. Si se usan compuestos **H3** con cuatro o más grupos hidroxilo por molécula, se prefiere reducir su cantidad de fracción de sustancia en la masa de estos compuestos hidroxifuncionales para evitar la gelificación, o para aumentar la cantidad de fracción de sustancia de compuestos dihidroxi **H2**.

El componente reactivo con isocianato **R** que tiene al menos una insaturación olefínica polimerizable por radicales por molécula se puede agrupar en la clase **R1** que tiene una insaturación olefínica polimerizable por radicales por molécula, la clase **R2** que tiene dos insaturaciones olefínicas polimerizables por radicales por molécula, y la clase **R3** que tiene tres o más insaturaciones olefínicas polimerizables por radicales por molécula. Usualmente tienen uno, pero posiblemente también más de un grupo reactivo con isocianato, que es preferiblemente un grupo hidroxilo. Los compuestos preferidos son ésteres de compuestos hidroxilados preparados por reacción de ácido acrílico o ácido metacrílico, o un derivado de cualquiera de éstos, con alcoholes polihidroxilados que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula, estos productos de reacción son usualmente mezclas de ésteres, a menos que se separen por destilación fraccionada, u otros medios de separación tales como cristalización fraccionada de la masa fundida, y el nombre químico que se les da es usualmente el nombre del éster que constituye la mayor parte en la mezcla de ésteres. Por lo tanto, el número de grupos polimerizables por radicales por molécula es usualmente un número promedio.

Preferiblemente, el componente reactivo con isocianato **R** comprende compuestos de al menos dos clases diferentes seleccionadas del grupo que consiste en las clases **R1**, **R2**, y **R3** según la invención. Lo más preferido es usar al menos un compuesto de cada una de ambas clases de compuestos de **R2** y **R3**. También se prefiere usar un compuesto de clase **R2** junto con un compuesto de clase **R3**. En el caso de usar un gran exceso de compuestos **R3** sobre **R2**, en el que la relación $n(>\text{C}=\text{C}, \text{R3}) / n(>\text{C}=\text{C}, \text{R2})$ de la cantidad de sustancia de grupos polimerizables olefínicamente insaturados en **R3**, $n(>\text{C}=\text{C}, \text{R3})$ a la cantidad de sustancia de grupos polimerizables olefínicamente insaturados en **R2**, $n(>\text{C}=\text{C}, \text{R2})$ es mayor que 6 mol/mol, se prefiere añadir compuestos de la clase **R1** para evitar la fragilidad de la película de revestimiento obtenida. Se prefiere mantener la relación $n(>\text{C}=\text{C}, \text{R3}) / [n(>\text{C}=\text{C}, \text{R2}) + n(>\text{C}=\text{C}, \text{R1})]$ entre 1.5 mol/mol y 5.5 mol/mol para obtener películas de revestimiento con la elasticidad y tenacidad deseadas, mientras se conserva la formación de una película coherente ya después de soplado con aire.

La clase **R1** incluye compuestos que tienen en promedio una insaturación olefínica por molécula y un grupo reactivo con isocianato por molécula, en particular monoacrilatos de dioles y alcoholes polihidroxilados tales como acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo y acrilato de 4-hidroxibutilo, monoacrilato de 1,5-pentanodiol, monoacrilato de 1,6-hexanodiol, monoacrilato de glicerilo, monoacrilato de trimetilolpropano, monoacrilato de pentaeritritol, y también 4-hidroxibutil-vinil-éter, acrilato de 2-aminoetilo, acrilato de 2-aminopropilo, acrilato de 3-aminopropilo, acrilato de 4-aminobutilo, acrilato de 6-aminohexilo, acrilato de 2-tioetilo, 2-aminoetilacrilamida, 2-aminopropilacrilamida, 3-aminopropilacrilamida, 2-hidroxietilacrilamida, 2-hidroxipropilacrilamida y 3-hidroxipropilacrilamida, y también los monoacrilatos de polietilenglicol con una masa molar de 106 g/mol a 238 g/mol, los monoacrilatos de los alcoholes cicloalifáticos, tales como 1,2- y 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,1-, 1,2-, 1,3-, y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexanos, 1,1-, 1,2-, 1,3-, y 1,4-bis(hidroxietil)ciclohexanos, bis(4-hidroxiciclohexano)-isopropilideno, y la mezcla de isómeros de 3(4),8(9)-dihidroximetil-triciclo(5.2.1.0^{2,6})decano, y los análogos de metacrilato de todos los compuestos mencionados. También se pueden usar, por supuesto, monoacrilatos de derivados etoxilados o propoxilados que tienen preferiblemente de dos a diez unidades oxialquileo por grupo hidroxilo del compuesto base, de estos compuestos **R1**. También se pueden usar metacrilatos, solos o en mezcla con acrilatos, pero los acrilatos se prefieren usualmente debido a su mayor reactividad en la polimerización por radicales inducida por radiación.

La clase **R2** incluye compuestos que tienen en promedio dos insaturaciones olefínicas por molécula, y un grupo reactivo con isocianato por molécula, particularmente diacrilatos de alcoholes trihidroxilados tales como diacrilato de glicerilo, diacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de trihidroxiciclohexilo y diacrilato de tris-hidroxietilisocianurato. También se pueden usar, por supuesto, derivados etoxilados o propoxilados de estos compuestos **R2**. Se prefieren compuestos cicloalifáticos y alifáticos ramificados **R2**. Se mencionan específicamente diacrilatos de trimetiletano, trimetilolpropano y trimetilolbutano y sus etoxilatos y/o propoxilatos, que tienen preferiblemente de dos a diez unidades oxialquileo por grupo hidroxilo del compuesto base. También se pueden usar metacrilatos, solos o en mezcla con acrilatos, pero los acrilatos se prefieren usualmente debido a su mayor reactividad en la polimerización por radicales

inducida por radiación. Otros compuestos útiles de clase **R2** son éteres divinílicos o éteres dialílicos de isómeros de bis-hidroximetilciclohexano, tales como 1,4-ciclohexanodimetanol-divinil-éter.

La clase **R3** incluye compuestos que tienen en promedio tres o más insaturaciones olefinicas por molécula, y un grupo reactivo con isocianato por molécula, particularmente triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de diglicerol, triacrilato de ditrimetilolpropano, triacrilato de ditrimetilolbutano, triacrilato de eritritol y triacrilato de treitol, que tienen todos tres insaturaciones olefinicas por molécula, y pentaacrilato de dipentaeritritol, pentaacrilato de dieritritol, pentaacrilato de ditreitol y pentaacrilato de dipentaeritritol que tienen todos cinco insaturaciones olefinicas por molécula. Por supuesto, todos estos alcoholes básicos pueden ser etoxilados o propoxilados antes de la acrilación de los mismos como se detalla en la sección que trata de compuestos **R2**. En lugar de los acrilatos mencionados, también se pueden usar los metacrilatos, solos o en mezcla con acrilatos.

Se prefiere usar una mezcla **R** que comprende fracciones en masa $w(R1)$, $w(R2)$ y $w(R3)$ de **R1**, **R2**, y **R3** en las siguientes relaciones: $w(R1) \leq 10\%$; $10\% \leq w(R2) \leq 45\%$; y $50\% \leq w(R3) \leq 90\%$. Se prefieren particularmente composiciones con $w(R1) \leq 5\%$; $15\% \leq w(R2) \leq 40\%$; y $55\% \leq w(R3) \leq 85\%$. Por supuesto, la suma de las fracciones en masa $w(R1)$, $w(R2)$ y $w(R3)$ es siempre 100%.

El componente **A** comprende al menos un compuesto, preferiblemente exactamente, que tiene al menos uno, uno o dos, por ejemplo, preferiblemente exactamente dos grupos reactivos con isocianatos y al menos un grupo ácido. Por grupos ácido se entiende aquí grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico o fosfónico, preferiblemente grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico y más preferiblemente grupos ácido carboxílico. Los ejemplos de grupos reactivos con isocianato son -OH, -SH, -NH₂ o -NHR', en la que R' es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de uno a cuatro átomos de carbono, los grupos reactivos con isocianato son preferiblemente -OH o -NH₂ y muy preferiblemente -OH. Los compuestos **A** preferidos son ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolacético y ácido dimetilolbutírico, así como ácido aminoetanosulfónico y ácido N,N-bis(2-hidroxietil)-2-aminoetanosulfónico.

La al menos una base **B** es o bien una amina orgánica seleccionada del grupo que consiste en trialkilaminas y trialkanolaminas, en las que los grupos alquilo y grupos alquilenos tienen independientemente unos de otros, de dos a doce átomos de carbono, o bien una base inorgánica seleccionada del grupo que consiste en hidróxidos alcalinos e hidróxidos alcalinotérreos. Las bases preferidas son hidróxidos alcalinos, en particular hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, y también las aminas trietilamina, tripropilamina, triisopropilamina, isómeros de tributilamina, y las hidroxiaminas trietanolamina y trisopropanolamina. También es posible usar mezclas de las aminas o de los hidróxidos alcalinos mencionados.

Se prefieren particularmente las siguientes combinaciones:

H3 es tris-hidroxietilisocianurato ("THEIC"),

H2 se escoge del grupo que consiste en 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano (ciclohexanodimetanol, CHDM) y la mezcla de isómeros de 3(4), 8(9)-dihidroximetilciclo(5.2.1.0^{2,6})decano ("TCD-DM"),

I es la mezcla de isómeros de 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano ("H12MDI"),

no se usa **R1**,

R2 es el diacrilato de tris-hidroxietilisocianurato ("THEIC-DA"),

R3 se selecciona del grupo que consiste en triacrilato de pentaeritritol ("PE3A"), pentaacrilato de dipentaeritritol ("DPE5A") y el triacrilato de un pentaeritritol etoxilado que tiene, en promedio, cinco unidades de oxietileno por molécula ("Penta-EO_x- triacrilato") y

A se selecciona del grupo que consiste en ácido 2,2-bis-hidroximetilacético, ácido 2,2-bis-hidroximetilpropiónico y ácido 2,2-bis-hidroximetilbutírico, (ácido dimetilolacético, ácido dimetilolpropiónico y ácido dimetilolbutírico).

Entre estas combinaciones, las siguientes han mostrado los mejores resultados y son por lo tanto las más preferidas:

THEIC, CHDM y H12MDI en la etapa a, junto con THEIC-DA y PE3A en la etapa b,

THEIC, CHDM y H12MDI en la etapa a, junto con TMP-DA y PE3A en la etapa b,

THEIC, CHDM y H12MDI en la etapa a, junto con THEIC-DA y DPE5A en la etapa b,

THEIC, CHDM y H12MDI en la etapa a, junto con THEIC-DA y penta-EO_x- triacrilato en la etapa b,

THEIC, TCD-DM y H12MDI en la etapa a junto con TMP-DA y PE3A en la etapa b,

TMP, TCD-DM y H12MDI en la etapa a junto con TMP-DA y PE3A en la etapa b, y

TMP, TCD-DM y H12MDI en la etapa a junto con THEIC-DA y DPE5A en la etapa b.

La base más preferida es una disolución acuosa de hidróxido de litio.

Los ejemplos de compuestos polimerizables multifuncionales **M** que pueden usarse opcionalmente son los di(met)acrilatos de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,1-, 1,2-, 1,3-, y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3-, o 1,4-ciclohexanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, los di- o tri(met)acrilatos de glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, y trimetilolbutano, en los que los compuestos anteriormente nombrados tienen un grupo hidroxilo restante, los tri- o tetra-(met)-acrilatos de pentaeritritol, diglicerol, ditrimetilolpropano, ditrimetilolpropano, ditrimetilolpropanobutano, eritritol o treitol, en los que los compuestos anteriormente nombrados tienen un grupo hidroxilo restante, y también di- y poli(met)acrilatos de alcoholes de azúcar, tales como, por ejemplo, sorbitol, manitol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomalt, o de poliesterpolioles, polieteroles tales como poli-THF que tiene una masa molar de entre 162 g/mol y 2000 g/mol, poli-1,3-propanodiol que tiene una masa molar de entre 134 g/mol y 1178 g/mol, polietilenglicol que tiene una masa molar de entre 106 g/mol y 898 g/mol, y también epoxi(met)acrilatos, poliéster(met)acrilatos, poliéter(met)acrilatos, uretano(met)acrilatos, así como uretano(met)acrilatos oligoméricos y poliméricos, o policarbonato(met)acrilatos, que opcionalmente también pueden haber sido modificados con una o más aminas.

Los compuestos polimerizables multifuncionales preferidos son di(met)acrilato de 1,2-propanodiol, di(met)acrilato de 1,3-propanodiol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de ditrimetilol y hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, (met)acrilato de poliesterpoliol y (met)acrilatos de polieterpoliol. Los compuestos polimerizables multifuncionales especialmente preferidos son tri(met)acrilato de trimetilolpropano y el tri(met)acrilato de THEIC.

La reacción de la etapa a) se acelera preferiblemente mediante la adición de un catalizador adecuado **C**. Tales catalizadores se conocen de la bibliografía, como por ejemplo de G. Oertel (editor), Polyurethane, 3a edición 1993, editorial Carl Hanser, Múnich, páginas 104 a 110, sección 3.4.1. "Katalysatoren"; se prefieren aminas orgánicas, en particular aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas terciarias, ácidos de Brønsted y/o compuestos organometálicos ácidos de Lewis y/o sales orgánicas o quelatos de metales de los grupos 3 a 15 del Sistema Periódico de los Elementos, prefiriéndose particularmente compuestos organometálicos ácidos de Lewis. Preferiblemente se trata de compuestos organometálicos ácidos de Lewis, para lo cual son adecuados, por ejemplo, compuestos de estaño, tales como, por ejemplo, sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, siendo ejemplos diacetato de estaño(II), dioctoato de estaño(II), bis(etilhexanoato) de estaño(II) y dilaurato de estaño(II), y las sales de dialquilestaño(IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, siendo ejemplos diacetato de dimetilestaño, diacetato de dibutilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y diacetato de dioctilestaño. Además, es posible usar sales de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, en especial sales de zinc(II), como dioctoato de zinc(II), y sales de bismuto(III), como por ejemplo trioctoato de bismuto(III). También son posibles complejos metálicos, tales como acetilacetatos de hierro, titanio, aluminio, circonio, manganeso, bismuto, níquel, zinc y cobalto. Otros catalizadores metálicos han sido descritos por Werner Blank et al. en "Catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction by non-tin catalysts", Progress in Organic Coatings, 1999, vol. 35, páginas 19 a 29. Como alternativa sin estaño y sin zinc se incluyen compuestos de circonio, bismuto, zinc, titanio y aluminio, tal como se ofrecen por TIB Chemicals AG, Mannheim. Estos son, por ejemplo, tetraacetilacetato de circonio, y quelatos de circonio, bismuto y aluminio. Los compuestos de zinc y bismuto que se contemplan incluyen aquellos que emplean los siguientes aniones: F⁻, Cl⁻, ClO⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, Br⁻, I⁻, IO₃⁻, CN⁻, OCN⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, S²⁻, SH⁻, HSO₃⁻, SO₃²⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, H₂PO₂⁻, H₂PO₄⁻ y HPO₄²⁻. Aquí se da preferencia a los carboxilatos de ácidos alifáticos, que pueden ser lineales o ramificados. Las sales particularmente preferidas de circonio y bismuto tienen aniones monocarboxilato de ácidos alifáticos en los que el número de átomos de carbono es de uno a veinte. En este contexto son particularmente notables formiato, acetato, propionato, hexanoato, neodecanoato, estearato, isoestearato, palmitato, isopalmitato y 2-etilhexanoato, así como sales de ácidos hidroxicarboxílicos tales como glicolato, lactato y hidroxibutirato.

Entre los catalizadores de zinc, se prefieren los carboxilatos de zinc, más preferiblemente los de carboxilatos que tienen al menos dos átomos de carbono, preferiblemente al menos seis átomos de carbono, más particularmente diacetato de zinc(II), oxalato de zinc(II), dioctoato de zinc(II), acetilacetato de zinc(II), o dineodecanoato de zinc(II). Entre los catalizadores de bismuto, se prefieren los carboxilatos de bismuto, más preferiblemente los de carboxilatos de hidroxiaácidos, o de ácidos alifáticos de cadena más larga que tienen al menos seis átomos de carbono, más particularmente octoatos, etilhexanoatos, neodecanoatos, o pivalatos de bismuto, así como glicolato, lactato, y hidroxibutirato. Estos también pueden ser mezclas de diferentes metales entre los nombrados anteriormente. Entre los compuestos de titanio, se prefiere los tetraalcóxidos de titanio Ti(OR)₄, más preferiblemente aquellos de alcoholes ROH que tienen de uno a ocho átomos de carbono, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, n-hexanol, n-heptanol y n-octanol, preferiblemente metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol y terc-butanol, más preferiblemente isopropanol y n-butanol. Estos catalizadores son adecuados para sistemas basados en disolventes, basados en agua y/o bloqueados. Los catalizadores de molibdeno, wolframio y vanadio se describen en particular para la reacción de poliisocianatos bloqueados en los documentos WO 2004/076519 A1 y WO 2004/076520 A1.

Los compuestos organometálicos ácidos de Lewis preferidos son diacetato de dimetilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, didecanoato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato

de dioctilestaño, dioctoato de zinc(II), didecanoato de zinc(II), acetilacetato de circonio, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de circonio y 2-etilhexanoato de bismuto, decanoato de bismuto, neodecanoato de bismuto y las sales de bismutito correspondientes.

Sin embargo, son particularmente preferidos neodecanoato de zinc, decanoato de zinc y 2-etilhexanoato de zinc; son especialmente preferidos neodecanoato de bismuto o bismutito, decanoato de bismuto o bismutito y 2-etilhexanoato de bismuto o bismutito. Se ha encontrado que los compuestos de bismuto que son sales o quelatos son particularmente útiles puesto que estos no tienen un constituyente metálico que cause problemas medioambientales, y tienen actividad catalítica que es equivalente a la de los compuestos de estaño que se usaron en el pasado. Los catalizadores metálicos mixtos que incluyen sales de bismuto y zinc y quelatos de estos metales son particularmente preferidos, y se usan preferiblemente para reemplazar al menos parcialmente, o totalmente, los catalizadores de estaño.

Es posible reforzar la actividad de los catalizadores adicionalmente mediante la presencia de ácidos, por ejemplo, por medio de ácidos que tienen un $pK_a < 2.5$, como se describe en el documento EP 2 316 867 A1 o que tienen un pK_a comprendido entre 2.8 y 4.5, como se describe en el documento WO 2004/029121 A1. Se prefiere usar ácidos que tengan un pK_a de no más de 4.8, más preferiblemente de no más de 2.5. También es concebible llevar a cabo la reacción sin catalizador, aunque en ese caso la mezcla de reacción tiene que exponerse a temperaturas relativamente altas y/o tiempos de reacción relativamente largos.

Para evitar la polimerización no deseada de los grupos (met)acrilato durante la reacción, se pueden añadir inhibidores de polimerización, tales como butilhidroxitolueno, y el éter monometílico de hidroquinona. Tales inhibidores se describen, por ejemplo, en el documento WO 2003/035 596 A, página 5, línea 35 a página 10, línea 4, a la que se puede hacer referencia en el contexto del contenido de la presente descripción.

Una realización preferida de la presente invención puede comprender el uso de inhibidores de polimerización incorporables, es decir, inhibidores que comprenden un grupo $-OH$ o $-NH_2$, es decir, un grupo reactivo con isocianato. Un ejemplo preferido de tales inhibidores es 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-óxido. La reacción se puede considerar finalizada cuando la fracción en masa de grupos NCO ha alcanzado la conversión teórica de al menos el 95%, preferiblemente al menos el 97% y más preferiblemente al menos el 98%. Si los grupos isocianato sin reaccionar aún estuvieran presentes después de la etapa c), la reacción puede completarse por reacción con un monoalcohol en las condiciones de reacción anteriores.

Después de la preparación, la mezcla de reacción se dispersa o diluye en agua. La fracción en masa de sólidos usualmente establecida en este caso es de 35% a 45%, aunque también puede ser hasta 60%. El tamaño medio de partícula en la dispersión es generalmente de 10 nm a 150 nm, preferiblemente de 15 nm a 120 nm, más preferiblemente de 20 nm a 100 nm, y muy preferiblemente de 25 nm a 90 nm.

La reacción puede tener lugar preferiblemente en presencia del (met)acrilato de baja masa molar **M**, que no solo funciona como disolvente para los componentes individuales y para el (met)acrilato de uretano **U**, sino que también es un constituyente del material de revestimiento posteriormente, en la etapa de aplicación.

Para este propósito, toda la cantidad del compuesto **M** puede introducirse al comienzo de la reacción o añadirse en el transcurso de la reacción. Sin embargo, también puede ser conveniente no añadir una parte del (met)acrilato de bajo peso molecular **M** hasta después de finalizar la reacción, para realizar una dilución adicional del (met)acrilato de uretano **M**. En este caso, es necesario adaptar la cantidad de componente **A** en la mezcla de reacción de la etapa c) de manera que el (met)acrilato de uretano pueda servir como emulsionante para el monómero **M**.

El poli((met)acrilato de uretano) **U** obtenido según la invención, y opcionalmente mezclado con el (met)acrilato de bajo peso molecular **M**, puede emplearse ventajosamente como o en materiales de revestimiento endurecibles por radiación. La cantidad de poli((met)acrilato de uretano) **U** debe calcularse de tal manera que el (met)acrilato de baja masa molecular **M** presente en la mezcla esté igualmente disperso.

Estos materiales de revestimiento pueden comprender otros componentes:

En el caso de que los materiales de revestimiento no se curen con haces de electrones sino en su lugar por medio de radiación UV, es preferible incluir al menos un fotoiniciador que sea capaz de iniciar la polimerización de dobles enlaces etilénicamente insaturados.

Los fotoiniciadores pueden ser, por ejemplo, fotoiniciadores conocidos por la persona experta, siendo ejemplos los especificados en "Advances in Polymer Science", Volumen 14, Springer, Berlín 1974 o en K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints, Volumen 3; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, London. Son adecuados, por ejemplo, óxidos de mono- o bis-acilfosfina, como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 0 007 508 A2, EP 0 057 474 A2, DE 196 18 720 A1, EP 0 495 751 A1 y EP 0 615 980 A2, siendo ejemplos óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato de etilo, óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, benzofenonas, hidroxiacetofenonas, ácido fenilglioxílico y sus derivados o mezclas de estos fotoiniciadores. Los ejemplos que pueden mencionarse incluyen benzofenona, acetofenona, acetonaftoquinona, metil-etil-cetona, valerofenona, hexanofenona, alfa-fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona,

4-morfolinodesoxibenzoína, p-diacetilbenceno, 4-aminobenzofenona, 4'-metoxiacetofenona, beta-metilantraquinona, terc-butilantraquinona, ésteres antraquinonacarboxílicos, benzaldehído, alfatetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 10-tioxantenona, 3-acetilfenantreno, 3-acetil-indol, 9-fluorenona, 1-indanona, 1,3,4-triacetilbenceno, tioxanten-9-ona, xanten-9-ona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2,4-diisopropiltioxantona, 2,4-diclorotioxantona, benzoína, éter isobutílico de benzoína, clorxantenona, éter tetrahidropirranílico, benzoin-metil-éter, benzoin-etil-éter, benzoin-butil-éter, benzoin-isopropil-éter, 7H-benzoin-metil-éter, 7H-benz[de]antracen-7-ona, 1-naftaldehído, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), 4-fenilbenzofenona, 4-clorobenzofenona, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloroacetofenona, 1-hidroxiacetofenona, cetal dimetilico de acetofenona, o-metoxibenzofenona, trifenilfosfina, tri-o-tolilfosfina, benz[a]antracen-7,12-diona, 2,2-dietoxiacetofenona, cetales bencilicos, tales como bencil dimetil cetal, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, antraquinonas tales como 2-metil-antraquinona, 2-etilantraquinona, 2-terc-butilantraquinona, 1-cloroantraquinona y 2-amilantraquinona, y compuestos de alfa-dicarbonilo tales como 2,3-butanodiona (diacetilo).

También son adecuados fotoiniciadores no amarilleanes o poco amarilleanes del tipo de éster fenilglioxílico, como se describe en los documentos DE 198 26 712 A1, DE 199 13 353 A1 o WO 1998/033761 A1. Igualmente concebibles como fotoiniciadores son los fotoiniciadores poliméricos, tales como, por ejemplo, el diéster de carboximetoxibenzofenona con politetrametilenglicoles de masa molar variable, preferiblemente de 200 a 250 g/mol (CAS 515136-48-8), y también) CAS 1246194-73-9, CAS 813452-37-8, CAS 71512-90-8, CAS 886463-10-1 o bien otros derivados poliméricos de benzofenona. Una realización preferida usa compuestos de silsesquioxano como fotoiniciadores que tienen al menos un grupo con actividad iniciadora, del tipo descrito en el documento WO 2010/063612 A1, especialmente, de la página 2, línea 21 a la página 43, línea 9 del mismo, incorporados aquí como referencia como parte del contenido de la presente descripción, preferiblemente de la página 2, línea 21 a la página 30, línea 5, y también los compuestos descritos en los ejemplos del documento WO 2010/063612 A1. Las mezclas típicas comprenden, por ejemplo, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-2-ona y 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, benzofenona y 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2,4,6-trimetilbenzofenona y 4-metilbenzofenona o 2,4,6-trimetilbenzofenona y 4-metilbenzofenona y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina. Entre estos fotoiniciadores se prefieren óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato de etilo, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, benzofenona, 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona.

Los materiales de revestimiento comprenden los fotoiniciadores preferiblemente en una fracción en masa de 0.05% a 10%, más preferiblemente de 0.1% a 8%, en particular de 0.2% a 5%, basada en la masa total del poli((met)acrilato de uretano) U. Los materiales de revestimiento pueden comprender aditivos de revestimiento habituales adicionales, tales como agentes de control de flujo, antiespumantes, absorbentes de UV, colorantes, pigmentos y/o cargas. Las cargas adecuadas comprenden silicatos, por ejemplo, silicatos obtenibles por hidrólisis de tetracloruro de silicio, tal como Aerosil™ de Degussa, tierra silícea, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio y carbonatos de calcio, etc. Los estabilizantes adecuados comprenden absorbentes de UV típicos tales como oxanilidas, triazinas y benzotriazol, y benzofenonas. Pueden usarse solos o junto con captadores de radicales libres adecuados, siendo ejemplos aminas estéricamente impedidas tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-terc-butilpiperidina o derivados de las mismas, por ejemplo, sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo). Los estabilizantes se usan normalmente en fracciones en masa de 0.1% a 5.0%, basado en la masa de los componentes comprendidos en la preparación que compone el material de revestimiento sólido final.

Las dispersiones de la invención son particularmente adecuadas como material de revestimiento o en materiales de revestimiento, más preferiblemente para el revestimiento de sustratos tales como madera, papel, tejido, cuero, materiales no tejidos, superficies de plástico, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, tales como piezas moldeadas de cemento y placas de fibrocemento y en particular para el revestimiento de metales o metales revestidos.

Las dispersiones de la invención se pueden usar de manera especialmente ventajosa para revestir madera y materiales de madera y sustratos que contienen madera, tal como placas de fibras. También sería concebible el revestimiento de sustratos que contienen fibra de celulosa, tales como papel, cartón o cartulina, por ejemplo. De manera muy particularmente preferente, las dispersiones son adecuadas para el revestimiento de roble, abeto rojo, pino, haya, arce, nogal, macore, castaño, plátano, robinia, fresno, abedul, pino pétreo y olmo, y también corcho. También son particularmente útiles en la preparación de tintas de impresión, particularmente para tintas de impresión flexográfica.

Los sustratos se revisten de acuerdo con métodos habituales conocidos por la persona experta, que implican la aplicación de al menos un material de revestimiento al sustrato que se va a revestir, con el grosor deseado, y la retirada de los constituyentes volátiles de los materiales de revestimiento. Este procedimiento puede repetirse una o más veces si se desea. La aplicación al sustrato puede realizarse de manera conocida, por ejemplo, mediante pulverización, revestimiento por cortina, aplicación con brocha, rodillo, revestimiento con rodillo o vertido. El grosor del revestimiento se escoge generalmente dentro de un intervalo de masa superficial de alrededor de 3 g/m² a 400 g/m², preferiblemente de 10 g/m² a 200 g/m² y más preferiblemente de 10 g/m² a 80 g/m².

Opcionalmente, si se aplican dos o más películas del material de revestimiento una encima de otra, puede tener lugar un curado por radiación y lijado intermedio después de cada operación de revestimiento.

El curado por radiación se consigue mediante exposición a radiación de alta energía, es decir, radiación UV o luz diurna, preferiblemente luz con una longitud de onda de 250 nm a 600 nm, o mediante irradiación con electrones de alta energía (haces de electrones; de 150 keV a 300 keV). Los ejemplos de fuentes de radiación usadas incluyen lámparas de vapor de mercurio de alta presión, láseres, lámparas pulsadas (flash), lámparas halógenas o emisores de excímero. La dosis de radiación suficiente normalmente para la reticulación en el caso del curado por UV está situada dentro del intervalo de 80 mJ/cm² a 3000 mJ/cm². Se da preferencia a lámparas de mercurio de baja presión, lámparas de media presión con lámparas de alta presión, que opcionalmente pueden estar dopadas con galio o hierro, y también, adicionalmente a lámparas LED. La irradiación también puede llevarse a cabo opcionalmente en ausencia de oxígeno, por ejemplo, bajo una atmósfera de gas inerte. Los gases inertes adecuados incluyen, preferiblemente, nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o gases de combustión. La irradiación también puede tener lugar con el material de revestimiento cubierto por medios transparentes. Los medios transparentes son, por ejemplo, películas poliméricas, vidrio o líquidos, por ejemplo, agua. Se da particular preferencia a la irradiación de la manera descrita en el documento DE 199 57 900 A1.

En un procedimiento preferido, el curado tiene lugar continuamente, pasando el sustrato tratado con el material de revestimiento a velocidad constante por una fuente de radiación. Para ello es necesario que la velocidad de curado del material de revestimiento sea suficientemente alta. Este desarrollo variado de curado en el tiempo se puede aprovechar especialmente cuando al revestimiento del objeto le sigue una etapa de procesamiento adicional, en la que la superficie de la película entra en contacto directo con otro objeto o se trabaja mecánicamente. La ventaja de los materiales de revestimiento es que los sustratos de madera revestidos muestran buena transparencia en húmedo y alta intensificación de la veta. Al mismo tiempo, al secar a temperatura elevada, se puede obtener una superficie muy lisa. Las películas muestran una gran plenitud y transparencia óptica. Una ventaja particular de los sistemas según la invención es el hecho de que después del revestimiento de los sustratos se forman películas físicamente secantes antes de someterlas a radiación actínica sin extensión de cadena y sin adición de aminas para introducir estructuras de urea en el polímero.

La invención se ilustra mediante los ejemplos no limitantes siguientes.

Ejemplos

Ejemplo 1. Síntesis por etapas de un poli(acrilato de uretano)

1a) 87 g de tris(2-hidroxietil)isocianurato ("THEIC"), 43.3 g de 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano ("CHDM"), 3 g de butilhidroxitolueno, 629.6 g de bis(4-isocianatociclohexil)-metano (H₁₂MDI, Desmodur® W, Covestro), 1300 g de acetona y una primera porción de 1 g de tris(2-etilhexanoato) de bismuto se cargaron en un recipiente de resina equipado con un termómetro, un agitador, un embudo de goteo y un condensador de reflujo, y se calentaron a 60°C con agitación. La masa de reacción se mantuvo en agitación a 60°C durante alrededor de dos a tres horas hasta que se alcanzó una fracción en masa de grupos isocianato sin reaccionar de menos del 6.5%.

1b) Se añadieron 185 g del diacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato ("THEIC-DA"), 1 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol ("BHT"), 387.8 g de triacrilato de pentaeritritol ("PE3A") y una segunda porción de 1 g de tris(2-etilhexanoato) de bismuto y se mantuvieron a reflujo a 60°C durante alrededor de tres a cuatro horas hasta que la fracción en masa de grupos isocianato sin reaccionar había caído por debajo del 2.1%.

1c) A continuación, se añadieron 93.8 g de ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico ("DMPA") con agitación a 60°C y se mantuvieron hasta que la fracción en masa de grupos isocianato libres hubo caído por debajo del 0.2%.

1d) Se añadió una disolución de un agente de neutralización (83.25 g de trietanolamina ("TOLA"), disuelto en 244 g de agua con una temperatura de 25°C), en porciones con buena agitación durante treinta minutos. El grado de neutralización fue del 80%.

1e) Se añadieron lentamente 1.8 kg adicionales de agua desalinizada con una temperatura de 25°C con buena agitación.

1f) La acetona se separó por destilación a presión reducida (30 hPa) a 35°C, y la destilación continuó hasta que se separó toda la acetona. La pérdida de agua en la etapa de destilación se ha compensado mediante la adición de 170 g adicionales de agua desalinizada. La dispersión obtenida de este modo se filtró inmediatamente a través de una bolsa de filtro de polipropileno agujado con un tamaño de poro de 25 µm, y se analizó para determinar el pH (8.3, medido en una dispersión diluida acuosa que tiene una fracción en masa de sólidos del 10%, y a 25 °C) y la viscosidad (reómetro de cono y placa, 25°C, 450 mPa.s a una velocidad de cizalladura de 25 s⁻¹).

Ejemplos 2 a 8

Usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, que se ha repetido en la siguiente tabla 1, se prepararon otras dispersiones de poli(acrilato de uretano) a partir de los siguientes materiales de partida. En esta tabla 1 se usaron las siguientes abreviaturas adicionales:

5 TCD-DM es 3(4), 8(9)-dihidroximetil-triciclo(5.2.1.02,6)decano, mezcla de isómeros;

TMP-DA es diacrilato de trimetilolpropano;

TMP es trimetilolpropano;

TEA es trietilamina;

DPE5A es pentaacrilato de dipentaeritritol.

10 Todas las dispersiones de estos ejemplos 1 a 8 en la tabla 1 tienen una fracción en masa de sólidos del 43%.

Tabla 1

etapas Ejemplo	a	b	c	d
1	THEIC, 87 g CHDM, 43.3 g H12MDI, 629.6 g	THEIC-DA, 185 g PE3A, 387.5 g	DMPA, 93.8 g	TOLA, 83.3 g
2	THEIC, 87 g TCD-DM, 58.9 g H12MDI, 629.6 g	TMP-DA, 122.7 g PE3A, 387.5 g	DMPA, 93.8 g	TOLA, 83.3 g
3 no según la invención	TMP, 44.7 g TCD-DM, 58.9 g H12MDI, 629.6 g	TMP-DA, 122.77 g DPE5A, 681.8 g	DMEA, 84.0 g	TEA, 56.5 g
4 no según la invención	TMP, 44.7 g TCD-DM, 58.9 g H12MDI, 629.6 g	THEIC-DA, 185 g PE3A, 387.5 g	DMEA, 84.0 g	KOH (sólido), 17.2 g
5 no según la invención	TMP, 44.7 g TCD-DM, 58.9 g H12MDI, 629.6 g	THEIC-DA, 185 g PE3A, 533 g	DMBA, 103.6 g	NaOH (sólido), 21.9 g
6	THEIC, 87 g CHDM, 43.3 g H12MDI, 629.6 g	THEIC-DA, 185 g PE3A, 387.5 g	DMPA, 93.8 g	LiOH·H ₂ O, 13.17 g 6*
7	THEIC, 87 g CHDM, 43.3 g H12MDI, 629.6 g	THEIC-DA, 185 g DPE5A, 681.8 g	DMPA, 93.8 g	LiOH·H ₂ O, 13.45 g 7*

etapas	a	b	c	d
Ejemplo				
8	THEIC, 87 g CHDM, 43.3 g H12MDI, 629.6 g	THEIC-DA, 185 g Penta-(EO)x-triacrilato, 650 g	DMPA, 93.8 g	LiOH·H ₂ O, 13.45 g 8*
*6: añadido como 267.3 g de una disolución acuosa con una fracción en masa de soluto del 5%.				
*7: añadido como 269 g de una disolución acuosa con una fracción en masa de soluto del 5%.				
*8: añadido como 269 g de una disolución acuosa con una fracción en masa de soluto del 5%.				

Producción de películas y ensayo mecánico

- 5 Las dispersiones o disoluciones de los ejemplos de la invención se mezclaron con una fracción en masa de 2% de fotoiniciador Omnirad® 500 (mezcla de fracciones en masa de 50% de cada una de 1-hidroxiclohexilfenolcetona y benzofenona, IGM Resins B.V.) y se aplicaron a un sustrato de madera prelijado, usando un aplicador de barra de cuatro vías. El sustrato revestido se evaporó a de 60°C a 80°C en un horno de aire forzado durante de cinco a diez minutos, y se irradió en una unidad de UV, en una cinta transportadora a 10 m/min con una o dos lámparas de UV (120 W/cm, lámparas de mercurio de presión media). El sustrato revestido se volvió a lijar (grado 160) y subsecuentemente se revistió de nuevo (como anteriormente), se secó y se curó con UV.
- 10 Las películas se curaron a su través (ensayo de la uña), y exhibieron una alta dureza de péndulo en el ensayo de König. Se encontraron los siguientes resultados:

Tabla 2

Desarrollo de dureza sobre vidrio (80 µm de grosor de película seca, una capa); resistencia al rayado sobre madera (dos capas, 80 µm cada una, lijado intermedio, 1 = la mejor, sin trazas; 5 = la peor):			
Revestimiento transparente del ejemplo	Dureza König después de la evaporación	Dureza König después del curado por UV	Resistencia al rayado después del curado por UV
1	40 s	233 s	1
2	15 s	228 s	1
3 no según la invención	29 s	169 s	1
4 no según la invención	60 s	199 s	1
5 no según la invención	no determinada	216 s	2
6	130 s	244 s	1
7	19 s	140 s	1
8	32 s	220 s	1

Todas las películas de revestimiento transparente ensayadas mostraron un buen secado físico ya después de la evaporación, y muy buena dureza y resistencia al rayado después del curado por UV.

Resistencia química

- 5 Las formulaciones de revestimiento transparente seleccionadas de las tablas 1 y 2 anteriores también se han ensayado para determinar la resistencia química y la resistencia a productos alimenticios líquidos seleccionados. Los sustratos curados se pusieron en contacto con los agentes mencionados a 25°C. Los resultados se enumeran en la tabla 3.

Tabla 3. Resistencia a productos químicos y alimentos líquidos

Revestimiento transparente del ejemplo	6	7	8
Agua	OK después de 16 h	OK después de 16 h	OK después de 16 h
Etanol (98%)	El ablandamiento comienza después de 7 h	El ablandamiento comienza después de 7 h	El ablandamiento comienza después de 5 h
Acetona	El ablandamiento comienza después de 6 h	El ablandamiento comienza después de 7 h	El ablandamiento comienza después de 5 h
Café	OK después de 16 h	OK después de 16 h	OK después de 16 h
Mostaza	OK después de 16 h	OK después de 16 h	Ligera decoloración después de 16 h
Ketchup	OK después de 16 h	Ligera decoloración después de 16 h	OK después de 16 h
OK: No hay cambio o daño visible			

- 10 Todos los revestimientos realizados mostraron buenas propiedades de resistencia a productos químicos y a alimentos líquidos.

REIVINDICACIONES

1. Un poli((met)acrilato de uretano) dispersable en agua **U** sintetizado a partir de al menos un isocianato aromático o (ciclo)alifático multifuncional **I**, al menos un diol cicloalifático **H2** que tiene un número de átomos de carbono de dos a veinte, al menos un triol heterocíclico o cicloalifático **H3** que tiene un número de átomos de carbono de tres a veinte, un hidroxiaácido alifático **A** que tiene al menos dos átomos de carbono, al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo ácido, que se selecciona del grupo que consiste en un grupo carboxilo, un grupo ácido sulfónico o un grupo ácido fosfórico o fosfónico, y al menos un componente **R** que tiene al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo olefinicamente insaturado polimerizable por radicales, al menos una base **B** para la neutralización al menos parcial de los grupos ácidos del componente **A**, y un catalizador **C** para la formación de uretano, que es una sal o un complejo quelato de un metal de cualquiera de los grupos 3 a 15 del Sistema Periódico de los Elementos.
2. El poli((met)acrilato de uretano) dispersable en agua **U** de la reivindicación 1, en el que el al menos un isocianato multifuncional **I** es un isocianato (ciclo)alifático.
3. El poli((met)acrilato de uretano) dispersable en agua **U** de una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el al menos un diol **H2** es un diol cicloalifático seleccionado del grupo que consiste en 1,2- y 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroxietyl)ciclohexano, bis(4-hidroxi-ciclohexano)-isopropilideno, y la mezcla de isómeros de 3(4),8(9)-dihidroxiethyltricyclo-(5.2.1.0^{2,6})decano.
4. El poli((met)acrilato de uretano) dispersable en agua **U** de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 3, en el que el al menos un triol heterocíclico o cicloalifático **H3** se selecciona del grupo que consiste en 1,3,5-tris-(2-hidroxietyl)isocianurato, hexahidro-1,3,5-tris(2-hidroxietyl)-s-triazina y 1,3,5-trihidroxiciclohexano.
5. El poli((met)acrilato de uretano) dispersable en agua **U** de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4, en el que el al menos un componente **R** que tiene al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo olefinicamente insaturado polimerizable por radicales comprende compuestos de al menos dos clases diferentes seleccionadas del grupo que consiste en las clases **R1**, **R2**, y **R3**, en el que la clase **R1** comprende compuestos que tienen en promedio una insaturación olefínica por molécula y un grupo reactivo con isocianato por molécula, la clase **R2** comprende compuestos que tienen en promedio dos insaturaciones olefinicas por molécula y un grupo reactivo con isocianato por molécula, y la clase **R3** comprende compuestos que tienen en promedio tres o más insaturaciones olefinicas por molécula, y un grupo reactivo con isocianato por molécula.
6. El poli((met)acrilato de uretano) dispersable en agua **U** de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, en el que al menos uno de los compuestos **R1**, **R2**, y **R3**, es un éster acrilato o un éster metacrilato.
7. El poli((met)acrilato de uretano) dispersable en agua **U** de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6, en el que la al menos una base **B** es una amina orgánica seleccionada del grupo que consiste en trialkilaminas y trialkanolaminas, en el que los grupos alquilo y los grupos alquilenos tienen independientemente unos de otros, de dos a doce átomos de carbono, o una base inorgánica seleccionada del grupo que consiste en hidróxidos alcalinos e hidróxidos alcalinotérreos.
8. El poli((met)acrilato de uretano) dispersable en agua **U** de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7, en el que el catalizador **C** para la formación de uretano se selecciona del grupo que consiste en aminas orgánicas, ácidos de Brønsted, compuestos organometálicos ácidos de Lewis, y sales orgánicas o quelatos de metales de los grupos 3 a 15 del Sistema Periódico de los Elementos.
9. Un procedimiento multietapa para la preparación del poliuretano(met)acrilato **U** de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8, que comprende las etapas de
 - a) preparación de un prepolímero **P1** haciendo reaccionar, opcionalmente en presencia de un disolvente inerte **S**, una mezcla de al menos un diol cicloalifático **H2** que tiene un número de átomos de carbono de dos a veinte, al menos un triol heterocíclico o cicloalifático **H3** que tiene un número de átomos de carbono de tres a veinte con un isocianato multifuncional **I**, preferiblemente en presencia de un catalizador **C**, para obtener una fracción en masa w_{NCO} de grupos isocianato (que tiene una masa molar de 42.017 g/mol) basada en la masa de componentes **H2**, **H3**, e **I** en la mezcla de reacción, de 4.5% a 8.5%,
 - b) adición al prepolímero **P1** de la etapa a), opcionalmente en presencia de un disolvente inerte **S**, de al menos un componente **R** que es un compuesto orgánico que tiene al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo olefinicamente insaturado polimerizable por radicales en su molécula, con una masa adecuada para disminuir la fracción en masa w_{NCO} de grupos isocianato basada en la masa de componentes **H2**, **H3**, **I**, y **R** en la mezcla de reacción, de 0.6% a 3.6%, para preparar un prepolímero **P2** mediante reacción de los constituyentes mencionados,
 - c) adición al prepolímero **P2** de la etapa b), opcionalmente en presencia de un disolvente inerte **S**, de un hidroxiaácido alifático **A** que tiene al menos dos átomos de carbono, al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo ácido, que se selecciona del grupo que consiste en un grupo carboxilo, un grupo ácido sulfónico o un grupo ácido fosfórico o

fosfónico, con una masa adecuada para disminuir la fracción en masa w_{NCO} de grupos isocianato basada en la masa de componentes **H2**, **H3**, **I**, **R** y **A** en la mezcla de reacción, de 0.0% a 0.05%, para preparar un polímero **P3**,

- 5 d) añadir al producto de la etapa c) un compuesto básico seleccionado del grupo que consiste en hidróxidos alcalinos, hidróxidos alcalinotérreos, amoníaco, disoluciones de hidróxido de amonio, aminas orgánicas e hidróxidos de amonio orgánicos, preferiblemente, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de litio, cada uno preferiblemente en forma de su disolución acuosa o disuelto en otros disolventes inorgánicos u orgánicos **S'**, o mezclas de dos o más de estos compuestos básicos, al polímero **P3**, con una masa adecuada para neutralizar de 40% a 95% de los grupos ácido introducidos por el hidroxiácido alifático **A** en el polímero **P3** preparado en la etapa de reacción c), en el que el disolvente **S'** empleado se tiene que seleccionar de manera que no interfiera con las reacciones previstas,
- 10 e) opcionalmente retirar el disolvente inerte **S** y/o el disolvente **S'**, que puede ser el mismo, o puede ser diferente, en las etapas a), b), c), y d), preferiblemente por destilación, y
- f) dispersar el producto de la etapa d) o el residuo de la etapa e) en agua para obtener una fracción en masa de sólidos de 38% a 48%, y preferiblemente, una viscosidad dinámica, medida a 23°C y una velocidad de cizalladura de 100 s⁻¹ en un viscosímetro de cono y placa, de 50 mPa.s a 1000 mPa.s.
- 15 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que un (met)acrilato de baja masa molar **M** que tiene una masa molar de no más de 500 g/mol, y que no tiene grupo reactivo con isocianato y tiene al menos un grupo polimerizable por radicales olefinicamente insaturado se añade durante o después de una cualquiera o más de una de las etapas del procedimiento a) a e).
- 20 11. Un método de uso del poli((met)acrilato de uretano) **U** de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, o preparado mediante el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10 para revestir sustratos, que comprende las etapas de añadir al menos uno de agua, un fotoiniciador, aditivos humectantes, aditivos de flujo, estabilizantes de luz, pigmentos y cargas, homogeneizar la mezcla obtenida de este modo, revestir el sustrato con la mezcla homogeneizada para formar un grosor de capa húmeda preferiblemente de 10 µm a 150 µm, evaporar a una temperatura preferiblemente de 60°C a 80°C, durante un tiempo preferiblemente de cinco minutos a diez minutos, y
- 25 someter el sustrato revestido a radiación actínica.