



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 160**

51 Int. Cl.:
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C09D 175/14 (2006.01)
C09J 175/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08785278 .6**
96 Fecha de presentación : **01.08.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2178939**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2010**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de sistemas de recubrimiento duros a base de dispersiones acuosas de poliuretano.**

30 Prioridad: **11.08.2007 DE 10 2007 038 085**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2011

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Sommer, Stefan;**
Kopp, Richard;
Blum, Harald;
Irlé, Christoph;
Weikard, Jan y
Luehmann, Erhard

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 360 160 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

Procedimiento para la preparación de sistemas de recubrimiento duros a base de dispersiones acuosas de poliuretano

5 La presente invención describe un procedimiento para la preparación de sistemas de recubrimiento que se pueden endurecer con radiación, duros, a base de dispersiones acuosas de poliuretano, pudiéndose obtener los sistemas de recubrimiento según el procedimiento, al uso de los sistemas de recubrimiento como barnices y/o adhesivos así como objetos y sustratos que contienen estas barnices y/o adhesivos.

10 Los sistemas de recubrimiento acuosos que se pueden endurecer con radiación a base de un polímero de poliuretano son de uso en el recubrimiento, entre otros, de madera, plásticos y cuero y se caracterizan por una pluralidad de propiedades positivas, como buena resistencia a los productos químicos y estabilidad mecánica. Una ventaja especial es el endurecimiento rápido, en segundos, de la capa de cubierta de poliuretano mediante reticulación transversal de los enlaces dobles etilénicos contenidos en el polímero con ayuda de radiación de alta energía.

15 Si se usan dispersiones de poliuretano acuosas que se pueden endurecen con radiación en sistemas de recubrimiento para barnices pigmentados, entonces se complica el endurecimiento fotoquímico debido a la absorción y dispersión del pigmento. Esto trae como consecuencia que el recubrimiento sólo se endurezca parcialmente y que no se alcancen las propiedades de alto valor cualitativo de un barniz transparente de poliuretano.

20 En los documentos EP-B 753 531 y EP-B 942 022 se describen dispersiones de poliesteracrilatouretano a base de poliéster-, poliéter- y poliepoxiacrilatos que contienen grupos hidroxilo. No se citan en los documentos EP- B 753 531 y EP-B 942 022 oligometacrilatos como se citan en esta solicitud como componente (E). Los sistemas de recubrimiento descritos son adecuados para barnices transparentes que se secan físicamente, de forma particular aplicaciones en madera y plástico. En la pigmentación de tales sistemas de recubrimiento se consigue debido a la insuficiente reactividad una dureza baja e insuficiente resistencia contra productos químicos y líquidos colorantes. Se encuentran dispersiones de poliuretano acuosas que se pueden endurecer con radiación a base de poliéster- y polieteracrilatos que contienen grupos hidroxilo en el documento EP-B 872 502. También se da aquí el uso preferido de sistemas de recubrimiento en barnices transparentes. Los oligometacrilatos, tal como se citan en esta solicitud como componente (E), no se indican en el documento EP-B 872 502. El ejemplo indicado (nº 10) de barnices pigmentadas demuestra ya con 10 % en peso de pigmento la sensibilidad frente a café, mostaza y vino tinto. La sensibilidad a manchas se pudo mejorar mediante aplicación de un barniz transparente adicional. No se cita nada de la dureza del sistema pigmentado. No se cita nada de la elasticidad y dureza al contrario que en todos los demás ejemplos.

35 El documento EP-B 1 311 639 describe la preparación y uso de un sistema de recubrimiento para madera para enchapar basado en dispersiones de poliuretano. Las dispersiones incluyen además de un poliuretanoacrilato un componente disolvente, preferiblemente N-metilpirrolidona. Se describe el uso en el procedimiento postforming, en el que se alcanzar una gran flexibilidad de la madera para enchapar. Los revestimientos obtenidos son muy blandos como barniz transparente. Aún son menos adecuados sistemas pigmentados a base de el aglutinante citado. Adicionalmente no es deseable el uso de N-metilpirrolidona debido a su efecto dañino de los frutos. No se encuentra en el documento EP-B 1 311 639 reseña alguna a que se obtengan sin uso de un componente disolvente de este tipo dispersiones de poliuretano acuosas que sean adecuadas para el uso de sistemas de recubrimientos duros.

40 En el documento EP-B 181 486 se describen dispersiones de poliuretano que se basan en poliéter-, poliéster-, polilactona- y carbonatodíoles y/o mezclas de los mismos, pero que no portan en el esqueleto de poliuretano funciones acrilato. Mediante mezcla de compuestos que contienen acrilato se obtiene una dispersión de poliuretano acuosas, que se puede endurecer con radiación de UV para el recubrimiento de gran brillo de cuero. Debido a que entre los compuestos que contienen acrilato y el poliuretano no puede tener lugar reticulación alguna fotoinducida se obtiene revestimientos muy blandos, flexibles y poco resistentes a productos químicos. No se indica en el documento EP-B 181 486 que las dispersiones de poliuretano acuosas que portan funciones acrilato en el esqueleto de poliuretano se puedan usar para la preparación de sistemas de recubrimiento duros.

50 En objetos de la vida diaria de gran desgaste, como por ejemplo carcasas de telefonía móvil en los que se requiere que sean poco proclives al rayado, alta resistencia a productos químicos, adhesión y óptica correspondiente, se usan siempre sistemas de recubrimientos que contienen disolvente, ya que los aglutinantes acuosos, como en el estado de la técnica aquí citado, en la suma de sus propiedades como por ejemplo gran brillo y resistencia contra crema solar, no tienen el éxito suficiente. Por motivos ambientales se requiere también el cambio a sistemas acuosos.

El objetivo de la presente invención es por tanto proporcionar un procedimiento que proporcione sistemas de recubrimiento, que se basan en una dispersión acuosa que se puedan endurecen con radiación, se puedan pigmentar, y se caractericen por estabilidad mecánica, resistencia a productos químicos y por gran brillo.

5 Este objetivo se consigue mediante procedimientos para la preparación de sistemas de recubrimiento duros, que se pueden endurecer con radiación a base de dispersiones de poliuretano acuosas que comprenden las siguientes etapas

I) reacción de:

A) del 40 al 80 % en peso de un componente que contiene hidroxilo que contiene

10 A1) del 10 al 80 % en peso, referido a la suma de los componentes (A) a (F) de uno o varios prepolímeros que contienen grupos hidroxilo, que se seleccionan del grupo de poliéster, poliéter, poliepoxi(met)acrilatos y poliuretanos con un índice de OH en el intervalo de 40 a 300 mg de KOH/g y grupos, que reaccionan por polimerización con acción de radiación de alta energía con enlaces dobles etilénicamente insaturados, y dado el caso

15 A2) del 0 al 50 % en peso referido a la suma de los componentes (A) a (F) de uno o varios alcoholes que contienen grupos (met)acrilato con un índice de OH en el intervalo de 35 a 1000 mg de KOH/g

B) del 0,1 al 20 % en peso de uno o varios compuestos reactivos frente a grupos isocianato, que actúan dispersando la dispersión de poliuretano,

20 C) del 0 al 30 % en peso de compuestos con funcionalidad hidroxil seleccionados del grupo de dioles, trioles respectivamente con un peso molecular en el intervalo de 62 a 242 g/mol, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos, poliéteres C₂, C₃ y/o C₄, poliésteres y policarbonatopoliésteres respectivamente con un peso molecular en el intervalo de 700 a 4000 g/mol con

D) del 10 al 50 % en peso de uno o varios poliisocianatos con un poliuretano y luego

II) adición de

25 E) del 2 al 40 % en peso de oligo(met)acrilatos que se seleccionan del grupo del componente (A1) con una densidad de enlaces dobles de más de 2,0 mol de enlaces dobles / kg de sustancia y que reaccionar por polimerización con acción de radiación de alta energía con compuestos etilénicamente insaturados,

III) a continuación dispersión del producto obtenido en la etapa II) en agua dando una dispersión de poliuretano acuosa y

30 IV) reacción de la dispersión de poliuretano acuosa obtenida de la etapa III) con

F) del 0,1 al 10 % en peso de una o varias mono, di- o poliaminas y/o aminoalcoholes,

35 sumando las proporciones de los componentes (A) a (F) el 100 % en peso y presentado los sistemas de recubrimiento tras endurecimiento una dureza al péndulo de König según norma DIN 53157 de más de 60 segundos con una aplicación de espesor de película húmeda de 150 µm y un alargamiento de rotura según EN ISO 527 de menos del 150 % con aplicación de espesor de película húmeda de 250 µm.

40 Es ventajoso el procedimiento de acuerdo con la invención si se disponen los componentes (A), (B) y (C) en el reactor, dado el caso diluido con un disolvente inerte miscible con agua pero inerte frente a grupos isocianato y se calientan a temperaturas de 30 a 80 °C, donde dado el caso se añaden para la mezcla de los compuestos (A), (B) y (C) catalizadores de reacción de adición de isocianato, antes de tener lugar la conversión con el o los poliisocianatos (D), encontrándose las relaciones molares de grupos reactivos frente a isocianatos en (A), (B) y (C) respecto a grupos isocianato en (D) en el intervalo de 0,8:1 a 2,5:1 y en donde se disuelven el poliuretano, que se obtiene en la etapa I), con los oligo(met)acrilatos (E) reactivos en acetona dando una solución de oligo(met)acrilato-acetona y se incorpora con fuerte agitación según la etapa III) y IV) bien al agua de dispersión que contiene la o las poliaminas (F), o a la inversa se añade la mezcla de agua de dispersión-poliamina a la solución de poliuretano-oligo(met)acrilato-acetona, destilándose a continuación dado el caso la acetona.

45

Un objeto adicional de la invención son sistemas de recubrimiento duros, que se pueden endurecer con radiación, que se obtienen según el procedimiento de acuerdo con la invención.

5 Es ventajoso el sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención, cuando el grado de neutralización de los ácidos y/o bases incorporados con el componente (B) se encuentra entre el 50 % y el 125 %.

Es ventajoso el sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención, cuando la reacción IV) de los grupos isocianato aún libres del prepolímero se realiza con el componente (F) del 35 % al 150 %.

10 Es ventajoso el sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención, cuando están contenidos del 2 al 40 % en peso de oligo(met)acrilatos (E) a base de ésteres de (met)acrilato, que se obtienen a partir de la esterificación de ácido (met)acrílico con alcoholes, seleccionados del grupo de dioles, trioles, tetroles y hexoles.

15 Es ventajoso el sistema de que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención si están contenidos del 2 al 40 % en peso de oligo(met)acrilatos (E) a base de poliéster(met)acrilatos con un índice de OH en el intervalo de 30 a 300 mg de KOH/g.

Es ventajoso el sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención si están contenidos del 2 al 40 % en peso de oligo(met)acrilatos (E) a base de polieter(met)acrilatos con un índice de OH en el intervalo de 5 a 200 mg de KOH/g.

20 Es ventajoso el sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención si están contenidos del 2 al 40 % en peso de oligo(met)acrilatos (E) a base de poliepoxi(met)acrilatos con un índice de OH en el intervalo de 20 a 300 mg de KOH/g.

Es ventajoso el sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención si están contenidos del 2 al 40 % en peso de oligo(met)acrilatos (E) a base de poliuretano(met)acrilatos con un índice de OH en el intervalo de 20 a 300 mg de KOH/g.

25 Es ventajoso el sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención si están contenidos del 2 al 40 % en peso de mezclas de oligo(met)acrilatos (E) seleccionados del grupo de poliéster-, poliéter-, poliuretano-, poliepoxi(met)acrilatos y ésteres de (met)acrilato que se obtienen mediante esterificación de ácido metacrílico con alcoholes seleccionados del grupo de dioles, trioles, tetroles y hexoles.

30 Es ventajoso el sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención cuando se lleva a cabo la etapa IV) en solución acetónica antes o después de la adición del componente E.

Es ventajoso el sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención cuando la dispersión de poliuretano acuosa que se obtiene según la etapa III) contiene al menos un iniciador y dado el caso otros coadyuvantes y aditivos, que hacen posible un endurecimiento con radiación de alta energía.

35 Es ventajoso el sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención cuando la dispersión de poliuretano acuosa que se obtiene según la etapa III) contiene menos del 5 % en peso de disolventes inorgánicos.

Otro objeto de la invención es el uso del sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de adhesivos y/o barnices duros transparentes o pigmentados.

40 Otro objeto de la invención es el uso del sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de adhesivos y/o barnices duros transparentes o pigmentados, que presentan una gran resistencia contra disolventes y sustancias colorantes.

45 Es ventajoso el uso del sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención cuando los adhesivos y/o las barnices duros transparentes y/o pigmentados presentan una dureza al péndulo de König según la norma DIN 53157 de más de 60 segundos con una aplicación de espesor de película húmeda de 150 µm y presentan según EN ISO 527 un alargamiento de rotura de menos del 150 % con un valor de aplicación de espesor de película húmeda de 250 µm.

Otro objeto de la invención son barnices duros transparentes o pigmentados que contienen un sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la invención es un adhesivo que contiene un sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 5 Otro objeto de la invención es el uso del barniz duro transparente o pigmentado que contiene un sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de un sustrato pintado.

- 10 Otro objeto de la invención es el uso del adhesivo que contiene el sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de un objeto que se compone de al menos dos o más materiales.

Otro objeto de la invención es un sustrato que contiene un barniz duro transparente o pigmentado, que contiene un sistema de recubrimiento, que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 15 Es ventajoso el sustrato que contiene un barniz duro transparente o pigmentado, que contiene un sistema de recubrimiento, que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención cuando se selecciona el sustrato del grupo de madera, material derivado de la madera, muebles, parquet, puertas, marcos de ventanas, objetos metálicos, plásticos, papel, cartón, corcho o cuero.

Otro objeto de la invención es un objeto que contiene el adhesivo, que contiene un sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 20 Es ventajoso el objeto que contiene el adhesivo que contiene un sistema de recubrimiento que se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención, cuando el objeto se compone de al menos dos materiales iguales o distintos, seleccionados del grupo de madera, material derivado de la madera, muebles, parquet, puertas, marcos de ventanas, objetos metálicos, plásticos, papel, cartón, corcho o cuero.

- 25 El componente (A) contiene un componente (A1) y dado el caso un componente (A2). El componente (A1) contiene oligómeros y polímeros que contienen grupos insaturados. Estos oligómeros y polímeros que contienen grupos insaturados se seleccionan preferiblemente del grupo de poliéster(met)acrilatos, poliéter(met)acrilatos, poliepoxi(met)acrilatos, poliéster(met)acrilatos, poliuretano(met)acrilatos, poliésteres insaturados con unidades de estructura de alileter y combinaciones de compuestos citados.

- 30 De los poliéster(met)acrilatos se prefiere usar como componente (A1) los poliéster(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo con un índice de OH en el intervalo de 30 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente de 60 a 200, con especial preferencia de 70 a 120 mg de KOH/g. En la preparación de poliéster(met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo (A1) se pueden usar en total 7 grupos de componentes monoméricos:

- 35 El primer grupo (a) contiene alcanodiolos o dioles o mezclas de estos. Los alcanodiolos presentan un peso molecular en el intervalo de 62 a 286 g/mol. Se prefieren los alcanodiolos seleccionados del grupo de etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexan-1,4-dimetanol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-2-butilpropanodiol. Dioles preferidos son dioles que contienen oxígeno de éter como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilen-, polipropilen- o polibutilenglicoles con un peso molecular en el intervalo de 200 a 4000, preferiblemente de 300 a 2000, con especial preferencia de 450 a 1200 g/mol. Los productos de reacción de los dioles citados previamente con ϵ -caprolactona u otras lactonas se pueden usar igualmente como dioles.

- 40 El segundo grupo (b) contiene alcoholes trihidroxílicos y superiores con un peso molecular en el intervalo de 92 a 254 g/mol y/o poliéteres iniciados sobre estos alcoholes. Son alcoholes trihidroxílicos y superiores especialmente preferidos glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol. Un poliéter especialmente preferido es el producto de reacción de 1 mol de trietilolpropano con 4 moles de óxido de etileno.

- 45 El tercer grupo (c) contiene monoalcoholes. Se seleccionan monoalcoholes especialmente preferidos del grupo de etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, ciclohexanol y alcohol bencílico.

El cuarto grupo (d) contiene ácidos dicarboxílicos con un peso molecular en el intervalo de 104 a 600 g/mol y/o sus anhídridos. Se seleccionan ácidos dicarboxílicos preferidos y sus anhídridos del grupo de ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico,

anhídrido de ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexadecarboxílico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, anhídrido de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, dímeros hidrogenados de ácidos grasos, como se enumeran en el grupo sexto (f).

5 El quinto grupo (e) contiene ácido trimelítico o anhídrido de ácido trimelítico.

El sexto grupo (f) contiene ácidos monocarboxílicos seleccionados del grupo de ácido benzoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico y ácidos grasos naturales y sintéticos, seleccionados del grupo de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido cerótico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido icosénico, ácido linólico, ácido linolénico y ácido araquidónico.

El séptimo grupo (g) contiene ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido acrílico dimérico. Poliester(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo adecuados (A1) contienen el producto de reacción de al menos un componente del grupo (a) o (b) con al menos un componente del grupo (d) o (e) y al menos un componente del grupo (g).

Se seleccionan componentes especialmente preferidos del grupo (a) del grupo de etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-2-butilpropanodiol, dioles que contienen oxígeno de éter, seleccionados del grupo de dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, y tripropilenglicol. Componentes preferidos del grupo (b) se seleccionan del grupo de glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o el producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano con 4 mol de óxido de etileno. Se seleccionan componentes especialmente preferidos de los grupos (d) o (e) del grupo de anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido dodecanoico, dímeros hidrogenados de ácidos grasos como se enumeran en el sexto grupo (f) y anhídrido de ácido trimelítico. El componente más preferido del grupo (g) es el ácido acrílico.

Dado el caso se pueden incorporar en estos poliester(met)acrilatos también conocidos por lo general en el estado de la técnica, grupos de efecto dispersante. De este modo se pueden usar como componentes alcohol parcialmente polietilenglicoles y/o metoxipolietilenglicoles. Como compuestos se pueden usar polietilenglicoles iniciados sobre alcoholes, polipropilenglicoles y sus copolímeros de bloques así como los monometiléteres de estos poliglicoles. Es especialmente adecuado polietilenglicol-mono-metiléter con un peso molecular en el intervalo de 500 a 1500 g/mol.

Adicionalmente es posible hacer reaccionar tras la esterificación una parte de los grupos carboxilo aún libres no esterificados, de forma particular los del ácido (met)acrílico, con mono-, di- o poliepóxidos. Se prefieren como epóxidos los glicidiléteres de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol y/o butanodiol monoméricos, oligoméricos o poliméricos, o sus derivados etoxilados y/o propoxilados, como se usan también para la síntesis de epoxi(met)acrilatos (entre otros). Esta reacción se puede usar de forma particular para el aumento del índice de OH del poliester(met)acrilato, ya que en la reacción epoxi-ácido se genera respectivamente un grupo OH. El índice de ácido del producto resultante se encuentra entre 0 y 20 mg de KOH/g, preferiblemente entre 0 y 10 mg de KOH/g y con especial preferencia entre 0 y 5 mg de KOH/g. La reacción se cataliza preferiblemente mediante catalizadores como trifenilfosfina, tiodiglicol, halogenuros de fosfonio y/o de fosfonio y/o compuestos de circonio o de estaño como etilhexanoato de estaño (II).

La preparación de poliester(met)acrilatos se describe en la página 3, línea 25 a página 6, línea 24 del documento DE-A 4 040 290, en la página 5, línea 14 a página 11, línea 30 del documento DE-A 3 316 592 y página 123 a 135 de P. K. T. Oldring (Ed.) en Chemistry & Technology de UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres.

Igualmente se prefieren como componente (A1) los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo conocidos con un índice de OH en el intervalo de 20 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente de 100 a 280 mg de KOH/g, con especial preferencia de 150 a 250 mg de KOH/g o poliuretano(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo con un índice de OH en el intervalo de 20 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente de 40 a 150 mg de KOH/g, con especial preferencia de 50 a 100 mg de KOH/g así como sus mezclas entre sí y mezclas con poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo o mezclas con poliester(met)acrilatos o mezclas de poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo con poliester(met)acrilatos. Tales compuestos se describen igualmente en la página 37 a 56 en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres. Epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo se basan particularmente en productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con epóxidos (compuestos de glicidilo) de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol y/o butanodiol monoméricos, oligoméricos o poliméricos o sus derivados etoxilados y/o propoxilados.

5 Son igualmente adecuados como componente (A1) polieter(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo que resultan de la reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con poliéteres. Los poliéteres se seleccionan del grupo de homo-, co- o polimerizados de bloques de óxido de etileno, óxido de propileno y/o tetrahidrofurano sobre moléculas iniciadoras con funcionalidad hidroxilo y/o amino discretas seleccionadas del grupo de trimetilolpropano, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, pentaeritritol, neopentilglicol, butanodiol y hexanodiol.

El componente (A1) presenta preferiblemente además de los compuestos insaturados también compuestos reactivos frente a NCO, de forma particular grupos hidroxilo. Mediante estos grupos hidroxilo se realiza una incorporación parcial o completa en el esqueleto de poliuretano.

10 Componentes (A1) preferidos son compuestos seleccionados del grupo de poliester(met)acrilatos, polieter(met)acrilatos, poliepoxi(met)acrilatos, uretano(met)acrilatos y polieterester(met)acrilatos, que presentan además de los grupos insaturados también grupos hidroxilo.

Son especialmente preferidos como componente (A1) poliester(met)acrilatos, polieter(met)acrilatos y poliepoxi(met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo.

15 Adicionalmente se pueden usar compuestos del componente (A1) solos o en combinación con los compuestos (A2) citados a continuación.

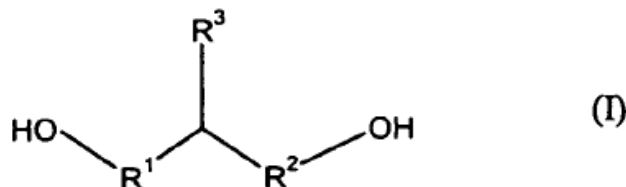
20 El componente (A2) contiene uno o varios alcoholes que contienen grupos (met)acrilato con un índice de OH en el intervalo de 35 a 1000 mg de KOH/g, preferiblemente con un índice de OH en el intervalo de 130 a 966 mg de KOH/g. Tales alcoholes que contienen grupos (met)acrilato se seleccionan del grupo de 2-hidroxietil(met)acrilato, poli(mono(met)acrilatos de óxido de etileno), poli(mono(met)acrilatos de óxido de propileno), poli(mono(met)acrilatos de óxido de alquileno), poli(mono(met)acrilatos de caprolactona) como Pemcure[®] 12A (Cognis, DE), 2-hidroxipropil(met)acrilato, 4-hidroxibutil(met)acrilato, 3-hidroxi-2,2-dimetilpropil(met)acrilato, los mono-, di-, tri-, tetra- o penta(met)acrilatos de alcoholes polihidroxílicos como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, trimetilolpropano etoxilado, propoxilado o alcoxilado, glicerina, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol o sus mezclas industriales, realizándose la incorporación de (A2) en el producto de adición de los componentes (A) a (D) mediante funciones hidroxilo aún libres.

30 Adicionalmente también se pueden usar como componente (A2) alcoholes que se obtienen mediante reacción de ácidos que contienen enlaces dobles con compuestos epóxido monoméricos que contienen dado el caso enlaces dobles. Se seleccionan productos de reacción preferidos del grupo de ácido (met)acrílico con glicidil(met)acrilato o el éster glicidílico de ácido monocarboxílico saturado terciario. Los ácidos monocarboxílicos saturados terciarios se derivan del grupo de ácido 2,2-dimetilbutírico, ácido etilmetilbutírico, etilmetilpentanoico, etilmetilhexanoico, etilmetilheptanoico y etilmetiloctanoico.

Son muy especialmente preferidos como componente A2 2-hidroxietil(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato, pentaeritritoltriacrilato, dipentaeritritolpentaacrilato y el producto de adición de éster glicidílico del ácido etilmetilheptanoico con ácido (met)acrílico y sus mezclas industriales.

35 El componente (B) contiene uno o varios compuestos reactivos frente a grupos isocianato que actúan dispersando la dispersión de poliuretano acuosa. Con compuestos reactivos frente a grupos isocianato que actúan dispersando se entienden ácidos, bases, compuestos iónicos y compuestos que contienen grupos éter. Ácidos y bases preferidos presentan grupos seleccionados del grupo de grupos hidroxilo, amino y tiol, sobre los que tiene lugar la incorporación en el producto de reacción de los componentes (A), (C) y (D) y sus grupos reactivos frente a isocianato a continuación en los grupos que actúan dispersando seleccionados del grupo de sales de sulfonio, amonio, carboxilato y sulfonato. Ácidos, bases y compuestos iónicos especialmente preferidos se seleccionan del grupo de ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos, ácidos mono- y dihidroxifosfónicos, ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales como ácido dimetilolpropiónico, ácido di-metilolbutírico, ácido hidroxipivalínico, N-(2-aminoetil)-alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-ethansulfónico, ácido etilendiamin-propílico o ácido butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiaminoetilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de isofofondiamina (1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano o IPDA) y ácido acrílico (documento EP-A 916 647, ejemplo 1) y sus sales alcalinas o de amonio, el aducto de bisulfito de sodio en buten-2-diol-1,4, polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃ como se describe en el documento DE-A 2 446 440 en las páginas 5-9, fórmulas I-III, así como N-metil-dietanolamina, compuestos que disponen de grupos carboxi o carboxilato y/o sulfonato y/o grupos amonio. Compuestos iónicos especialmente preferidos son aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos, como las sales de ácido 2-(2-amino-etilamino)etanosulfónico o del producto de adición de isofofondiamina y ácido acrílico (documento EP 916 647 A1, ejemplo 1) así como del ácido dimetilolpropiónico.

Se seleccionan compuestos que contienen grupos éter preferidos del grupo de polietilenglicoles, polipropilenglicoles iniciados con alcoholes y sus copolímeros de bloque así como los monometiléteres de estos poliglicoles. Se prefieren poliéteres de constitución lineal con una funcionalidad entre 1 y 3, pero también compuestos de fórmula general (I),



5

en la que

R^1 y R^2 significan independientemente uno de otro respectivamente un resto alifático, cicloalifático o aromático divalentes con 1 a 18 átomos de C, que pueden estar interrumpidos con átomos de oxígeno y/o nitrógeno y R^3 representa un resto de poli(óxido de etileno) terminado con alcoxi.

10 Se seleccionan poliéteres preferidos del grupo de poli(óxido de alquileo)-poliéteralcoholes que presentan en promedio estadístico de 5 a 70, preferiblemente de 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, monohidroxílicos, como se pueden obtener de forma conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas y se describe en Ulimanns Encyclopädie der technischen Chemie, cuarta edición, tomo 19, editorial Chemie, Weinheim páginas 31-38.

15 Se seleccionan moléculas iniciadoras preferidas a tal fin del grupo de monoalcoholes saturados como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentaoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico, dietilenglicol-monoalquiléteres como dietilenglicolmonometiléteres, dietilenglicol-monoetiléteres,

20 dietilenglicolmonobutiléteres, alcoholes insaturados como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetil-alílico u alcohol oleínico, alcoholes aromáticos como fenol, los cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralifáticos como alcohol bencílico, alcohol anímico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitclohexilamina así como aminas heterocíclicas secundarias como morfolina, pirrolidona, piperidina y 1H-pirazol.

25 Se seleccionan moléculas iniciadoras especialmente preferidas del grupo de monoalcoholes saturados, dietilenglicolmonometil-, -monoetil- y -monobutiléteres. De forma particular se usan preferiblemente dietilenglicolmonometil-, -monoetil- o -monobutiléteres.

Óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son óxido de etileno y óxido de propileno que se pueden usar en secuencia discrecional o también en mezcla con la reacción de alcoxilación.

30 Los alcoholes de poli(óxido de alquileo) y poliéteres se tratan de poliéteres de poli(óxido de etileno) puros o poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos, cuyas unidades de óxido de alquileo se componen al menos del 30 % en moles, preferiblemente de al menos el 40 % en moles de unidades de óxido de etileno. Compuestos no iónicos preferidos son poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos monofuncionales que presentan al menos el 40 % en moles de óxido de etileno y como máximo del 60 % en moles de unidades de óxido de propileno.

35 Los ácidos citados se transforman mediante reacción con agentes de neutralización como trietilamina, etildiisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoniaco, N-etilmorfolina, LiOH, NaOH y/o KOH en las sales correspondientes. El grado de neutralización se encuentra a este respecto entre 50 y 125 %.

40 El componente (C) se trata de compuestos con funcionalidad hidroxil seleccionados del grupo de dioles y/o trioles respectivamente con un peso molecular en el intervalo de 62 a 242 g/mol, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos, poliéteres C_2 , C_3 , y/o C_4 , polieterésteres, policarbonatopoliésteres, con funcionalidad hidroxil, respectivamente con un peso molecular en el intervalo de 700 a 4000 g/mol.

45 Se seleccionan dioles y trioles preferidos del componente C del grupo de dioles o trioles alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono. Dioles preferidos se seleccionan del grupo de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), éster (2,2-

dimetil-3-hidroxi propílico del ácido 2,2-dimetil-3-hidroxi propiónico. Son especialmente preferidos 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,6-hexanodiol.

5 Oligómeros o polioles de alto peso molecular preferidos, como di- o polioles o aminoalcoholes con un peso molecular medio numérico en el intervalo de 500 a 4000 g/mol, como oligómeros o polímeros con funcionalidad hidroxil como poliésteres, policarbonatos, poliuretanos con funcionalidad hidroxil, C2-, C3-, y/o poliéteres C4, polieterésteres o policarbonatopoliésteres presentan una funcionalidad hidroxil media de 1,5 a 3,5, preferiblemente de 1,8 a 2,5.

10 Poliesteralcoholes con funcionalidad hidroxil preferidos son aquellos a base de ácidos di-, tri- y/o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con di-, tri- y/o polioles así como poliesteralcoholes a base de lactona. Poliesteralcoholes especialmente preferidos se seleccionan del grupo de productos de reacción de ácido adípico, ácido isoftálico y anhídrido de ácido ftálico con hexanodiol, butanodiol, dietilenglicol, monoetilenglicol o neopentilglicol o mezclas de dioles citados de peso molecular de 500 a 4000, preferiblemente de 800 a 2500.

15 Se seleccionan poliéteroles con funcionalidad hidroxil preferidos del grupo de productos de reacción que se obtienen mediante polimerización de éteres cíclicos o mediante reacción de óxidos de alquileo con una molécula iniciadora. Son especialmente preferidos polietilen- y/o polipropilenglicoles de un peso molecular medio de 500 a 4000 g/mol así como politetrahidrofurano con un peso molecular medio en el intervalo de 500 a 4000 g/mol, preferiblemente de 800 a 3000 g/mol.

20 Policarbonatos con funcionalidad hidroxil preferidos son policarbonatos terminados con hidroxil que se obtienen mediante reacción de dioles o también dioles modificadas con lactona o también bisfenoles seleccionados del grupo de bisfenol A con fosgeno o diésteres de ácido carbónico como policarbonatos que se obtienen de carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo, carbonatos poliméricos del 1,6-hexanodiol con un peso molecular medio en el intervalo de 500 a 4000 g/mol y carbonatos como productos de reacción de 1,6-hexanodiol con ϵ -caprolactona en relación molar en el intervalo de 1 a 0,1. Son especialmente preferidos los policarbonatodioles citados previamente con un peso molecular medio en el intervalo de 800 a 3000 g/mol basado en 1,6-hexanodiol y/o carbonatos de productos de reacción del 1,6-hexanodiol con ϵ -caprolactona en la relación molar en el intervalo de 1 a 0,33.

Poliamidaalcoholes con funcionalidad hidroxil preferidos son poli(met)acrilatodioles terminados con hidroxil.

Son especialmente preferidos como componente (C) los poliésteres con funcionalidad hidroxil.

30 Los poliisocianatos del componente (D) se seleccionan del grupo de poliisocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos o mezclas de tales poliisocianatos (D). Se seleccionan poliisocianatos preferidos del grupo de 1,3-ciclohexanodisocianato, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano, tetrametilendiisocianato, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra-metil-m- o p-xililendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI), 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano así como sus mezclas, dado el caso también con otros isocianatos u oligómeros o/y homólogos de alta funcionalidad con grupos uretano, biuret, carbodiimida, isocianurato, alopánato, iminooxadiazindiona y/o uretdiona.

35 Preferiblemente el componente poliisocianato (D) contiene al menos 60 % en peso de isocianatos cicloalifáticos y/o alifáticos, al menos difuncionales.

40 Con especial preferencia el componente poliisocianato (D) contiene 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI), 1-metil-2,4 / (2,6)-diisocianatociclohexano, 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano y/o 1,6-hexametilendiisocianato.

Como oligo(met)acrilatos (E) adecuados se entienden los compuestos del componente (A1), que presentan una densidad de enlaces dobles mayores de 2,0 mol de enlaces dobles/kg de sustancia, preferiblemente mayor de 3,0 moles de enlaces dobles/kg de sustancia (con especial preferencia más de 5,0 mol de enlaces dobles/kg de sustancia).

45 El componente (E) se selecciona preferiblemente del grupo de (met)acrilatos de tetroles y hexoles como (met)acrilatos de pentaeritritol, ditrimetilopropano, dipentaeritritol, sorbitol, pentaeritritol etoxilado, propoxilado o alcoxilado, ditrimetilopropano, dipentaeritritol, sorbitol y/o las mezclas industriales que se generan en la (met)acrilación de compuestos citados previamente. Los oligo(met)acrilatos (E) se pueden usar también en mezclas.

50 Para el aumento de la masa molecular se usan mono-, di-, poliaminas y/o aminoalcoholes como componente (F). Di- y/o poliaminas preferidas son aquellas que son reactivas frente a grupos isocianato como agua, ya que la

prolongación del poliesteruretano(met)acrilato tiene lugar dado el caso en medio acuoso. Son especialmente preferidos las di- y/o poliaminas seleccionadas del grupo de etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isoforondiamina, 1,3-, 1,4-fenilendiamina, 4,4'-difenilmetanodiamina, poli(óxidos de etileno) con funcionalidad amino, poli(óxidos de propileno) con funcionalidad amino (conocido con los nombres Jeffamin[®], serie D [Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Belgien]), trietilentetraamina e hidrazina. Se prefiere muy especialmente etilendiamina.

Se seleccionan monoaminas preferidas del grupo de butilamina, etilamina y aminas de Jeffamin[®] serie M (Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Bélgica), poli(óxidos de etileno) con funcionalidad amino, poli(óxidos de propileno) con funcionalidad amino y/o aminoalcoholes.

Para la preparación de las dispersiones de poliester(met)acrilatouretano de acuerdo con la invención se pueden usar procedimientos conocidos del estado de la técnica como el procedimiento de emulsionante-fuerza de cizalla, procedimiento de la acetona, procedimiento del prepolímero-mezcla, procedimiento de fase fundida-emulsión, procedimiento de la quetimina y procedimiento de dispersión espontánea del sólido o similares a estos. Se encuentra un resumen de estos procedimientos en Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 4^a edición, tomo E20 / parte 2 a página 1682, editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1987. Se prefiere el procedimiento de fase fundida-emulsión y el procedimiento de la acetona. Se prefiere especialmente el procedimiento de la acetona.

Para la preparación del producto de reacción según la etapa I) se disponen los componentes (A), (B) y (C) en el reactor y se diluye dado el caso con acetona. Para la aceleración de la adición de isocianato se añaden catalizadores de la reacción de adición de isocianato seleccionados del grupo de trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutylestaño, y se calienta la mezcla para hacer posible un desencadenamiento de la reacción. En general son necesarias para tal fin temperaturas de 30 a 60 °C. A continuación se gotea el o los poliisocianatos (D). También es posible la variante inversa disponiendo luego los poliisocianatos (D) y añadiendo los componentes reactivos frente a isocianato (A), (B) y (C).

Para el control de la reacción se determina el contenido en NCO a intervalos uniformes mediante valoración volumétrica, espectroscopía infrarroja o de infrarrojo cercano.

Las relaciones molares de grupos reactivos frente a isocianato en (A), (B) y (C) respecto a grupos isocianato en (D) son de 0,8:1 a 2,5:1, preferiblemente de 1,2:1 a 1,5:1.

Tras la preparación del producto según la etapa I) del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza a partir de los componentes (A) a (D), en caso de que esto no se llevase a cabo en las moléculas de partida, la formación de la sal de los centros de efecto dispersante de los compuestos (B). Para ello se usan bases seleccionadas del grupo de trietilamina, etildiisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoniaco, N-etilmorfolina, LiOH, NaOH y/o KOH. Si se usan como componente (B) sólo compuestos que contienen grupos éter se omite esta etapa de neutralización.

Antes de la etapa I) se llega a la adición de un oligo(met)acrilato (E) o una mezcla de oligo(met)acrilatos (E). Tan pronto como se haya logrado esto, sigue la última etapa de reacción, en la que tienen lugar en medio acuoso un aumento de la masa molecular y la formación de las dispersiones de poliester(met)acrilatouretano necesarios para el sistema de recubrimiento de acuerdo con la invención: el poliuretano, sintetizado según la etapa I) a partir de los componentes (A) a (D) y el o los oligo(met)acrilato(s) (E) disueltos en acetona se someten a fuerte agitación bien en el agua de dispersión que contiene la o las poliaminas (F), o bien se agita invirtiendo la mezcla de agua de dispersión – poliamina en la solución de poliuretano-oligo(met)acrilato-acetona. De forma opcional se realiza luego el aumento de la masa molecular mediante reacción de grupos isocianato aún presentes de los productos de reacción tras la etapa I) a partir de (A) a (D) con los compuestos (F) amínicos. Además se forman las dispersiones que están contenidas en el sistema de recubrimiento de acuerdo con la invención. La cantidad usada en poliaminas (F) depende de los grupos isocianato aún presentes no usados. La reacción de los grupos isocianatos aún libres con la poliamina (F) puede realizarse del 35 % al 150 %. En el caso que se use un defecto de poliamina (F) reaccionan grupos isocianato aún libres lentamente con agua. Si se usa un exceso de poliamina (F), entonces ya no se encuentran grupos isocianato no reaccionados y se obtiene un poliéster(met)acrilatouretano con funcionalidad amino. Se prefiere hacer reaccionar de 50 % a 100 %, con especial preferencia de 60 % a 96 % de los grupos isocianato aún libres con la poliamina (F).

En una variante del procedimiento se puede llevar a cabo también en primer lugar la etapa de dispersión y a continuación se añade el componente (F), de forma ventajosa diluido en agua.

En una variante adicional es posible llevar a cabo el aumento de la masa molecular mediante la poliamina (F) ya en solución acetónica antes o después de la adición de los oligo(met)acrilatos. En caso que se desee se puede destilar el disolvente orgánico – en tanto se encuentre presente -. Las dispersiones presentan un contenido en partículas sólidas del 20 al 60 % en peso, de forma particular del 30 al 58 % en peso.

Es igualmente posible llevar a cabo la etapa de dispersión y destilación en paralelo, lo que significa simultáneamente.

5 Mediante la adición de oligo(met)acrilatos (E) inmediatamente antes de la etapa de dispersión se codispersa el componente (E) con el poliuretano sintetizado a partir de los componentes (A) a (D). No se pretende la inclusión de los oligo(met)acrilatos (E), que pueden presentar los grupos hidroxilo, en el esqueleto de poliuretano y se impide mediante la adición poco antes de la etapa de dispersión.

Las dispersiones de acuerdo con la invención dan lugar tras la dilución del agua a películas transparentes. Mediante reticulación inducida con radiación química y/o radicalaria subsiguiente se endurecen las películas dando revestimientos de barniz de alta calidad, resistentes a la abrasión y resistentes a productos químicos.

10 En la polimerización inducida químicamente por radiación mediante radiación UV, de electrones, rayos X o gama, se prefiere especialmente el endurecimiento con radiación UV. El endurecimiento con radiación UV se consigue en presencia de fotoiniciadores. En los fotoiniciadores se diferencia principalmente entre dos tipos, el unimolecular (tipo I) y el bimolecular (tipo II). Sistemas adecuados (tipo I) son compuestos de cetona aromáticos seleccionados del grupo de benzofenonas en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-
15 bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos citados. Son además adecuados iniciadores (tipo II) como benzoína y sus derivados, bencilcetales, A-cilfosfinóxidos, óxido de 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, éster de ácido fenil-glioxílico, camferquinona, α -aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas y α -hidroxialquilfenonas. Se prefieren fotoiniciadores que se incorporen fácilmente en el agente de recubrimiento acuoso. Tales productos son, por ejemplo, Irgacure[®] 500
20 (una mezcla de benzofenona y (1-hidroxiciclohexil)fenilcetona, de la compañía Ciba, Lampertheim, DE), Irgacure[®] 819 DW (óxido de fenilbis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina, de la compañía Ciba, Lampertheim, DE), Esacure[®] KIP EM (oligo-[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)-fenil]-propanona], de la compañía Lamberti, Aldizzate, Italia). Se pueden usar también mezclas de estos compuestos.

25 Para la incorporación de fotoiniciadores se pueden usar también disolventes polares del grupo de acetona e isopropanol.

Dado el caso se lleva a cabo el endurecimiento con radiación UV de forma ventajosa a 30-70 °C, ya que a mayor temperatura el grado de reacción aumenta tendencialmente en grupos (met)acrilato. Esto trae como consecuencia mejores propiedades de resistencia. En el endurecimiento con radiación UV sin embargo también se tiene que considerar una posible sensibilidad a la temperatura del sustrato, de modo que las condiciones de endurecimiento
30 óptimas se tienen que determinar en experimentos previos sencillos para una combinación de agente de recubrimiento-sustrato determinada por parte del especialista en la técnica.

Dado el caso se endurece en atmósfera de gas inerte, es decir, sin oxígeno para impedir una inhibición de la reticulación por radicales con el oxígeno.

35 Si se realiza el endurecimiento térmicamente con radicales son adecuados peróxidos solubles en agua o emulsiones acuosas de iniciadores no solubles en agua. Estos formadores de radicales se pueden combinar de forma conocida con aceleradores.

Los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención se pueden aplicar con las técnicas habituales sobre diversos sustratos, preferiblemente inyección, laminado, inundación, prensado, rasquetado, vertido, pintado e inmersión.

40 Con los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención se pueden pintar o recubrir fundamentalmente todos los sustratos. Se seleccionan sustratos preferidos del grupo de sustratos minerales, madera, materiales derivados de la madera, muebles, parqué, puertas, marcos de ventana, objetos metálicos, plásticos, papel, cartón, corcho o cuero. Son adecuados a este respecto como imprimación y/o como barniz de cubrición. Adicionalmente se pueden usar los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención también en o como adhesivos, por ejemplo, en adhesivos de
45 contacto, en adhesivos que se pueden termoactivar o en adhesivos para forrado.

Los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención se pueden usar solos pero también en mezcla con aglutinantes con otras dispersiones. Estas pueden ser dispersiones que contienen grupos igualmente insaturados seleccionados del grupo de dispersiones que contienen grupos polimerizables insaturados a base de poliéster, poliuretano, poliepoxi(met)acrilato, poliéter, poliamida, polisiloxano, policarbonato, epoxiacrilato, polimerizado,
50 poliésteracrilato, poliuretano-poliacrilato y/ o poliacrilato.

5 Pueden estar contenidas en los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención también dispersiones a base de poliésteres, poliuretanos, poliepoxi(met)acrilatos, poliéteres, poliamidas, polivinilésteres, poliviniléteres, polisiloxanos, policarbonatos, polimerizados y/o poliácridatos, los grupos funcionales, como grupos alcoxisilanos, grupos hidroxilo y/o grupos isocianato presentes dado el caso en forma bloqueada. De este modo se pueden preparar sistemas curados duales que se pueden endurecer mediante dos mecanismos distintos.

10 Pueden estar contenidas en los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención también dispersiones a base de poliésteres, poliuretanos, poliepoxi(met)acrilatos, poliéteres, poliamidas, polisiloxanos, poliviniléteres, polibutadienos, poliisoprenos, cauchos de cloro, policarbonatos, polivinilésteres, poli(cloruros de vinilo), polimerizados, poliácridatos, poliuretano-poliácridato, poliésteracrilato, polieteracrilato, alquidas, policarbonato, poliepoxi, epoxiacrilato, que no presentan grupo funcional alguno. Con esto se puede reducir el grado de densidad de reticulación que influye en el secado físico, por ejemplo acelerándolo, o llevar a cabo una elastificación o también un ajuste de la adherencia.

15 A los agentes de recubrimiento que contienen los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención se les puede añadir también resinas reticulantes de amino a base de melamina o urea y/o poliisocianatos con grupos poliisocianato libres o bloqueados, a base de poliisocianatos que contienen dado el caso grupos hidrofílicos de hexametildisocianato, isoforondisocianato y/o toluilididisocianato con estructuras uretano, uretdiona, iminoxadiazindiona, isocianurato, biuret y/o alofanato en los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención. Como reticulantes adicionales son posibles también carbodiimidas o poliaziridinas.

20 A los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención se pueden añadir o combinar con los aglutinantes, coadyuvantes y aditivos conocidos en la tecnología de barnices, seleccionados del grupo de pigmentos, colorantes, o agentes de moteado. Estos son aditivos de nivelación y de reticulación, aditivos Slip, pigmentos incluyendo pigmentos de efecto metálico, cargas, partículas de tamaño nanométrico, partículas fotoprotectoras, aditivos anti-amarilleamiento, espesantes y aditivos para la reducción de la tensión superficial.

25 Son especialmente adecuados los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención para aplicaciones de madera y plástico con un contenido en pigmentos > 10 % en peso referido a la formulación completa.

Igualmente son especialmente adecuados los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención para aplicaciones de madera y plástico sobre objetos que sufren fuerte desgaste diario como, por ejemplo, carcasas de teléfonos móviles, en los que se requiere gran brillo, poco proclives al rayado y buenas resistencias contra productos químicos como, por ejemplo, cremas solares.

30 Ejemplos:

1) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa que se puede endurecer con radiación UV de acuerdo con la invención, para el uso como aglutinante para barnices duros, pigmentables.

35 Se disuelven 241,5 partes del poliepoxiacrilato Ebecryl[®] 600 (Cytec Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, Bélgica), componente (A), 127,27 partes del poliéster Desmophen[®] PE 170 HN (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE), componente (A), 5,25 partes de neopentilglicol, componente (C), 31,98 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente (B), 323,10 partes de 4,4'- diisocianatodihexilmetano, componente (D), y 0,7 partes de dilaurato de dibutilestaño en 200 partes de acetona y se hacen reaccionar con agitación hasta un contenido en NCO del 3,7 % en peso a 50 °C. A la solución de prepolímero así obtenida se añade una mezcla de 80,50 partes del triacrilato de glicerina propoxilada OTA 480 (Cytec Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, Bélgica), componente (E), y 78,32 partes del tetraacrilato del ditrimetilopropano Ebecryl[®] 140 (Cytec Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, Bélgica), componente (E), y se agita. A continuación se realiza la neutralización mediante adición y agitación de 22,93 partes de trietilamina. Se incorporan a la solución transparente con agitación 1150 partes de agua. A esto se añade una mezcla de 22,36 partes de etilendiamina, componente (F), y 134,2 partes de agua de la dispersión con agitación. A continuación se separa la acetona de la dispersión por destilación con ligero vacío. Se obtiene una dispersión de poliuretano acuosa que se puede endurecer con radiación UV de acuerdo con la invención 1) con un contenido en sólidos de 42 % en peso, de un tamaño de partículas medio de 121 nm y un valor del pH de 8,4.

2) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa que se puede endurecer con radiación UV de acuerdo con la invención, para el uso como aglutinante para barnices duros pigmentables

50 Se disuelven 322,00 partes de del poliepoxiacrilato Ebecryl[®] 6040 (Cytec Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, Bélgica), componente (A), 127,5 partes del poliéster Desmophen[®] PE 170 HN (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE), componente (A), 5,25 partes de neopentilglicol, componente (C), 31,98 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente (B), 323,10 partes de 4,4'- diisocianatodihexilmetano, componente (D), y 0,7

partes de dilaurato de dibutilestano en 200 partes de acetona y se hace reaccionar hasta un contenido en NCO del 3,7 % en peso a 50 °C con agitación. A la solución de prepolímero así obtenida se añaden una mezcla de 16,29 partes del poliésteracrilato Desmolux[®] 6958 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE), componente (E), y 62,5 partes de ditrimetilpropanotetraacrilato Ebecryl[®] 140 (Cytec Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, Bélgica), componente (E), y se agita. A continuación se realiza la neutralización mediante adición y agitación de 22,93 partes de trietilamina. Se incorporan a la solución transparente con agitación 1150 partes de agua. A esto se añade una mezcla de 22,36 partes de etilendiamina, componente (F), y 134,2 partes de agua de la dispersión con agitación. A continuación se separa la acetona de la dispersión por destilación con ligero vacío. Se obtiene una dispersión de poliuretano acuosa que se puede endurecer con radiación UV de acuerdo con la invención 2) con un contenido en sólidos de 41 % en peso, de un tamaño de partículas medio de 61 nm y un valor del pH de 8,7.

3) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa que se puede endurecer con radiación UV de acuerdo con la invención, para el uso como aglutinante para barnices duros pigmentables

Se disuelven 322,00 partes de del poliepoxiacrilato Ebecryl[®] 6040 (Cytec Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, Bélgica), componente (A), 127,5 partes del poliéster Desmophen[®] PE 170 HN (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE), componente (A), 5,25 partes de neopentilglicol, componente (C), 31,98 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente (B), 323,10 partes de 4,4'- diisocianatodihexilmetano, componente (D), y 0,7 partes de dilaurato de dibutilestano en 200 partes de acetona y se hace reaccionar hasta un contenido en NCO del 3,7 % en peso a 50 °C con agitación. A la solución de prepolímero así obtenida se añaden una mezcla de 16,83 partes del poliésteracrilato Laromer[®] PE 44 F (BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente (E), y 62,5 partes de ditrimetilpropanotetraacrilato Ebecryl[®] 140 (Cytec Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, Bélgica), componente (E), y se agita. A continuación se realiza la neutralización mediante adición y agitación de 22,93 partes de trietilamina. Se incorporan a la solución transparente con agitación 1150 partes de agua. A esto se añade una mezcla de 22,36 partes de etilendiamina, componente (F), y 134,2 partes de agua de la dispersión con agitación. A continuación se separa la acetona de la dispersión por destilación con ligero vacío. Se obtiene una dispersión de poliuretano acuosa que se puede endurecer con radiación UV de acuerdo con la invención 3) con un contenido en sólidos del 43,6 % en peso, de un tamaño de partículas medio de 66 nm y un valor del pH de 8,7.

4) Preparación del poliésteracrilato A1) según el ejemplo 1 del documento EP-B 872 502

Se hacen reaccionar 224,9 partes de hexanodiol-1,6, 96,6 partes de trimetilolpropano, 146,0 partes de ácido adípico, 144,3 partes de ácido acrílico, 3,1 partes de ácido p-toluenosulfónico, 1,7 partes de hidroquinonamonometiléter, 0,6 partes de 2,6-di-terc-butilcresol y 250 partes de n-heptano durante 10 horas a 96 °C con agitación, cocción a reflujo y separación de agua. A continuación se separa el disolvente por destilación. El índice de OH es de 165 mg de KOH/g, el índice de ácido 1,0 mg de KOH/g y la viscosidad dinámica 520 mPas, medida según la norma DIN 53018 a 23 °C.

5) Preparación del producto de adición f1) según el ejemplo 1 del documento EP-B 872 502

En un recipiente de reacción provisto con agitador, termómetro, embudo de goteo, condensador de reflujo y calentamiento regulable se disponen 55,0 partes de 2-hidroxietilacrilato y 0,059 partes de óxido de dibutilestano. Se calienta con conducción intensiva de aire hasta 110 °C, y se dosifican en el periodo de 1 hora 45,94 partes de ε-caprolactona por el embudo de goteo. Se calienta otras 3 horas con agitación a 110 °C, hasta que se consigue una viscosidad en el intervalo de 66-70 segundos a 23 °C (norma DIN EN ISO 2431).

6) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa que se puede endurecer con radiación UV según el ejemplo 1 del documento EP-B 872 502

Se añaden por goteo a una mezcla de 200 partes del poliésteracrilato 4), 68,4 partes del producto de adición 5), 36,0 partes de ácido dimetilolpropiónico y 23,9 partes de trietilamina, 214,0 partes de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano con agitación a temperaturas de 55 a 70 °C en el periodo de 3 horas. Durante la reacción posterior a la temperatura de 75 a 80 °C el contenido de NCO baja hasta el valor constante del 2,2 % en peso. A continuación se dispersa el prepolímero obtenido con fuerte agitación en 749,4 partes en peso de agua a una temperatura de 38 a 42 °C. Luego se adiciona por goteo a la dispersión obtenida una mezcla de 9,6 partes de etilendiamina y 14,3 partes de agua en el periodo de 15 min a la misma temperatura. Se agita luego hasta que ya no se detecte por espectroscopía IR isocianato a 2270 cm⁻¹. Se obtiene una dispersión de poliuretano acuosa que se puede endurecer con radiación UV 6) según el ejemplo 1 del documento EP-B 872 502 con un contenido en sólidos de 40 % en peso, de un tamaño de partícula medio de 99 nm y un valor de pH de 7,6.

7) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa que se puede endurecer con radiación UV según el ejemplo A.1 del documento EP-B 1 311 639.

En un matraz de cuatro bocas equipado con agitador KPG, condensador de reflujo, termómetro y cubierta de nitrógeno se agita la primera mitad de una mezcla de polioliol preparada previamente de 36,47 partes del poliesteracrilato Laromer® LR 8800 (BASF AG, Ludwigshafen, DE), 145,90 partes de poliéster Bester® 42 H (Poliolchimica S.p.A., Parona Lomellina, Italia), 14,59 partes de 1,4-butanodiol, 21,88 partes de ácido dimetilolpropiónico, 0,58 partes de 2,6-di-terc-butil-p-cresol y 72,95 partes de N-metilpirrolidona con 136,14 partes de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano bajo cubierta de nitrógeno aproximadamente una hora a 80-90 °C. Tras adición de la segunda mitad de la mezcla de polioliol preparada previamente se agita adicionalmente bajo cubierta de nitrógeno a 80-90 °C hasta que se alcanza un contenido de NCO de 3,70 % en peso. La evolución de la reacción es seguida mediante valoración volumétrica. El prepolímero se dispersa luego con agitación intensiva en una mezcla de 547 partes de agua corriente y 16,51 partes de trietilamina y a continuación se alarga la cadena para la formación de la dispersión de poliuretano con 11,32 partes de etilendiamina. Se obtiene una dispersión de poliuretano acuosa que se puede endurecer con radiación UV 7) según el ejemplo A.1 del documento EP-B 1 311 639 con un contenido en sólidos del 39 % en peso, con un tamaño de partícula medio de 173 nm y un valor del pH de 8,5.

8) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa, que se puede endurecer con radiación UV de acuerdo con la invención, para uso como aglutinante para barnices de alto brillo duros

Se disuelven 400,62 partes del poliesteracrilato Laromer®PE 44 F (BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente (A), 4,78 partes de neopentilglicol, componente (C), 33,99 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente (B), 199,74 partes de 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, componente (D) y 0,6 partes de dilaurato de dibutilestano en 200 partes de acetona y se hace reaccionar hasta un contenido en NCO del 1,4 % en peso a 50 °C con agitación. Se añaden a la solución de prepolímero así obtenida 200,00 partes del tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado Miramer® M4004 (Rahn AG, Zürich, CH), componente (E), y se agita. A continuación se realiza la neutralización mediante adición y agitación de 23,58 partes de trietilamina. Se recoge la solución clara con agitación en 1235 partes de agua. Se añade a esto una mezcla de 7,99 partes de etilendiamina, componente (F), y 24,00 partes de la dispersión con agitación. A continuación se separa la acetona de la dispersión por destilación en ligero vacío. Se obtiene una dispersión de poliuretano 3) acuosa que se puede endurecer por radiación UV de acuerdo con la invención, con un contenido en sólidos de 42,0 % en peso, de un tamaño de partícula medio de 86 nm y un valor del pH de 8,3.

9) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa que se puede endurecer con radiación UV de acuerdo con la invención, para uso como aglutinante para barnices de alto brillo duros

Se disuelven 400,62 partes del poliesteracrilato Laromer®PE 44 F (BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente (A), 4,78 partes de neopentilglicol, componente (C), 33,99 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente (B), 199,74 partes de 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, componente (D) y 0,6 partes de dilaurato de dibutilestano en 200 partes de acetona y se hace reaccionar hasta un contenido en NCO del 1,4 % en peso a 50 °C con agitación. Se añaden a la solución de prepolímero así obtenida 200,00 partes del triacrilato de pentaeritritol AgiSyn® 2884 (AGI Co., Taipei, Taiwan), componente (E), y se agita. A continuación se realiza la neutralización mediante adición y agitación de 23,58 partes de trietilamina. Se recoge la solución clara con agitación en 1235 partes de agua. Se añade a esto una mezcla de 7,99 partes de etilendiamina, componente (F), y 24,00 partes de la dispersión con agitación. A continuación se separa la acetona de la dispersión por destilación en ligero vacío. Se obtiene una dispersión de poliuretano 3) acuosa que se puede endurecer por radiación UV de acuerdo con la invención, con un contenido en sólidos del 42,5 % en peso, de un tamaño de partícula medio de 173 nm y un valor del pH de 8,3.

Tabla 1: formulaciones para sistemas pigmentados

	Barnices pigmentados [A-1] y [A-2] (partes en peso)	Barniz transparente [A-3] (partes en peso)
Dispersión UV (ajustado al 40 % de partículas sólidas)	74,5	150
Butilglicol / agua (1:1)	6,0	12
Antiespumante BYK® 028 A ¹	0,2	-
Irgacure® 500 ²	0,5	1,5
Irgacure® 819 DW ³	0,5	-
Agente reticulante BYK® 364 ⁴	0,5	0,3
Pasta de TiO ₂ (67 % de TiO ₂)	15	-

Espesante BYK® 425 ⁵	1	0,4
Agua	1,8	-
Total	100,0	164,2

Tabla 2: condiciones de aplicación y endurecimiento para sistemas pigmentados

	Barnices pigmentados [A-1]	Barnices pigmentados [A-2]	Barnices pigmentados [A-3]
Sustrato	Lámina de poliéster	Vidrio	Vidrio
Aplicación mediante rasqueta	Rasqueta rectangular, 1 x 150 µm, película húmeda	Rasqueta rectangular, 1 x 150 µm, película húmeda	Rasqueta rectangular, 1 x 150 µm, película húmeda
Tiempo de aireación	10 min, 50 °C	10 min, 50 °C	10 min, 50 °C

¹ Mezcla de polisiloxanos degradados con espuma y sólidos hidrófobos en poliglicol de la compañía BYK, Wesel, DE

² Una mezcla de benzofenona y (1-hidrox ciclohexil)fenilcetona de la compañía Ciba, Lampertheim, DE

³ Óxido de fenilbis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina de la compañía Ciba, Lampertheim, DE

⁴ Solución de un poldimetilsiloxano modificado con poliéter de la compañía BYK, Wesel, DE

⁵ Solución de un poliuretano modificado con urea de la compañía BYK, Wesel, DE

⁶ Equipo UV de la compañía Barberà, modelo HOK 6/2 (aprox. 80 W/cm)

⁷ Para el ensayo de la reactividad se mide la dureza obtenida tras el endurecimiento en segundos de péndulo en función de las distintas pasadas de banda. La dureza del péndulo se mantiene también con la mayor velocidad de banda en valores por encima de 100 segundos de péndulo por lo que el recubrimiento posee una reactividad extraordinaria.

Tras el endurecimiento con radiación UV se conservan los sustratos recubiertos durante 16 horas a temperatura ambiente y a continuación se exponen las muestras.

Tabla 3: datos para el ensayo de aplicación técnica de sistemas pigmentados

Ensayo de aplicación técnica	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 6 (documento EP-B 872 502)	Ejemplo 7 (documento EP-B 1 311 639)
Transparencia de película ⁸ , barniz transparente [A-3]	5	5	5	5	
Estabilidad al almacenamiento: 50 °C / 24 h	conforme	conforme	conforme	conforme	conforme
Estabilidad al almacenamiento: 50 °C / 28 días	conforme	conforme	conforme	conforme	conforme
Resistencia al agua ⁷ , barniz pigmentable [A-1]	5	5	4-5	5	1

⁸ La transparencia de la película se valora visualmente mediante aplicación de una película sobre una

placa de vidrio y subsiguiente secado físico:

Nota 5: transparente, sin opacidad o formación de turbidez reconocible.

Nota 4: con un ángulo de observación de aprox. 10-20° se reconoce una ligera formación de turbidez

Nota 3: con un ángulo de observación de aprox. 45-80° se reconoce una ligera opacidad

Nota 2: clara opacidad

Note 1: superficie mate o superficie granulada

⁹ Las propiedades de resistencia se valoran después de 16 horas de carga mediante percepción ocular óptica:

Nota 5: sin cambios visibles (sin afección).

Nota 4: ligero cambio de brillo o de tonalidad, sólo visible si incide la fuente de luz en la superficie de ensayo o cerca de la marca y se refleja directamente en el ojo del observador, o algunas marcas limitadas reconocibles (se puede distinguir el anillo de la fuente, o bien no se puede distinguir reblandecimiento alguno con la uña).

Nota 3: se aprecia ligera marca desde varios ángulos visuales, por ejemplo, se puede reconocer una circunferencia o círculo casi completos (se puede distinguir el anillo de la fuente, se pueden distinguir marcas de arañazos de la uña).

Nota 2: fuerte marcado, sin embargo la estructura de la superficie permanece inalterada (anillo de la fuente cerrado, se pueden detectar marcas de arañazos).

Nota 1: fuerte marcado, la estructura de la superficie permanece sin embargo inalterada, el marcado puede llegar hasta el sustrato.

Nota 0: fuerte marcado, la estructura de la superficie se ve alterada o el material de la superficie se destruye total o parcialmente o se adhiere el papel de filtro a la superficie.

Ensayo de aplicación técnica	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 6 (documento EP-B 872 502)	Ejemplo 7 (documento EP-B 1 311 639)
Resistencia al café ⁹ , barniz pigmentado [A-1]	5	4	4	3	2
Resistencia al etanol/agua (al 50 %) ⁹ , barniz pigmentado [A-1]	4-5	4	4	1	1
Resistencia al vino ⁹ , barniz pigmentado [A-1]	4	4-5	3	3	1
Resistencia al etanol (98 %) ⁹ , barniz pigmentado [A-1]	1	4	2-3	1	1
Resistencia al acetato de etilo ⁹ , barniz pigmentado [A-1]	5	5	5	5	4
Resistencia al amoniaco ⁹ , barniz pigmentado [A-1]	5	5	5	4	4

Dureza al péndulo de König, DIN 53157, barniz transparente [A-3] tras secado físico	45 seg	35 seg	30 seg	24 seg	10 seg
Dureza al péndulo de König, DIN 53157, barniz transparente [A-3] tras endurecimiento con radiación UV	137 seg, 136 seg, 122 seg	148 seg, 146 seg, 113 seg	148 seg, 116 seg, 104 seg	147 seg, 120 seg, 105 seg	40 seg, 37 seg, 37 seg
Dureza al péndulo de König, DIN 53157, barniz pigmentado [A-2]	119 seg, 111 seg	125 seg, 115 seg	126 seg, 118 seg	67 seg, 52 seg	11 seg, 6 seg
Rastros tras rayado, barniz transparente ⁸ , barniz transparente [A-5]	3	3	4	5	2
Alargamiento de rotura 19, barniz transparente [A-5]	<2 %	3 %	<2 %	5 %	380 %

¹⁰ El desprendimiento tras rayado se ensaya mediante rayado con una moneda. Si apenas se distinguen desprendimientos en el lugar de arañado entonces este resultado se valora como excelente (nota 5).

Tabla 4: formulaciones para sistemas de barniz transparente

	Barnices transparentes [A-4], [A-5] y [A-6] (partes en peso)
Dispersión UV (ajustada al 40 % de partículas sólidas)	96,5
Agente reticulante BYK® 348 ⁹	1,0
Irgacure® 127 ¹⁰	2,5
Total	100,0

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

	barniz transparente [A-4]	barniz transparente [A-5]	barniz transparente [A-6]
Sustrato	Vidrio	Vidrio	Pocan S 1506 ¹¹
Aplicación mediante rasqueta	Rasqueta rectangular, 1 x 150 µm, película húmeda	Rasqueta rectangular, 1 x 250 µm, película húmeda	Rasqueta rectangular, 1 x 100 µm, película húmeda
Tiempo de aireación	45 min, 50 °C	16 h, 50 °C	45 min, 50 °C
Secado IR	60-70 °C de temperatura de superficie	60-70 °C de temperatura de superficie	60-70 °C de temperatura de superficie
Endurecimiento	Hg ¹²	Hg ¹⁴	Hg ¹⁴

Tras el endurecimiento con radiación UV se conservan los sustratos recubiertos durante 16 horas a temperatura ambiente y a continuación se exponen las probetas.

¹¹ Solución de un polidimetilsiloxano modificado con poliéter de la compañía BYK, Wesel, DE

¹² Solución al 31 % de 2-hidroxi-1-(4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil)-2-metil-propan-1-ona en acetona de la compañía Ciba, Lampertheim, DE

¹³ Polibutilentereftalato de la compañía Lanxess, Leverkusen, DE

¹⁴ Equipo UV de la compañía Cefla, I (aprox. 120 W/cm, aprox. 1000 mJ/cm²)

Tabla 6: datos para el ensayo de aplicación técnica de sistemas de barniz transparente

Ensayo de aplicación técnica	Ejemplo 1	Ejemplo 6 (documento EP-B 872 502)	Ejemplo 7 (documento EP-B 1 311 639)	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Transparencia de película ⁸ , barniz transparente [A-4]	1	5	1	5	4
Brillo (20°/60°) ¹³ , barniz transparente [A-6]	83 %/90 %	86 %/89 %	1 %/11 %	83 %/89 %	83 %/90 %
Resistencia a crema solar (óptica/adherencia) ¹⁴ , barniz transparente [A-6]	4/GT = 0	0/GT = 5	0/GT = 4	5/GT = 0	5/GT = 0
Resistencia al metanol ¹⁵ , barniz transparente [A-6]	5	5	5	5	5
Dureza al lápiz ¹⁶ , barniz transparente [A-4]	H	F	<F	F	2H
Dureza al péndulo según König, DIN 53157, barniz transparente [A-4]	186 seg	195 seg	42 seg	178 seg	190 seg
Alargamiento de rotura ¹⁷ , barniz transparente [A-5]	<2 %	5 %	380 %	<2 %	3 %

¹⁵ En las barnices transparentes plásticas endurecidas [A-6] se determinó el brillo (ángulo 20°) mediante un "micro-Tri-gloss" de la compañía BYK Gardner.

¹⁶ Las propiedades de resistencia se valoraron después de 16 horas de carga mediante percepción visual óptica (véase la nota al pie 9). Adicionalmente se llevó a cabo la adherencia mediante corte reticular sobre la superficie en cuestión según norma DIN EN ISO 2409 (GT = 0 sin desprendimiento, adherencia perfecta).

¹⁷ Para la determinación se llevaron a cabo sobre los revestimientos plásticos endurecidos [A-6] 5 pasadas dobles con un paño empapado en metanol. Evaluación según percepción visual óptica (véase nota al pie 9)

¹⁸ "CH - ZSH 2090 Pencilhardness Tester" de la compañía Zehntner Testing Instruments, ISO 15184, EN 13523-4, ángulo 45°, peso del sustrato 1000 g, 5 ciclos, lápiz de Mitsubishi

¹⁹ Para la determinación del alargamiento de rotura de los revestimiento de barniz transparente en placas de vidrio endurecidos [A-5] se mantuvieron las placas de vidrio aprox. 5 min en agua. A este respecto se desprendió la película de la placa de vidrio. A continuación se llevó a cabo el secado durante 16 horas a 50 °C y luego la determinación del alargamiento de rotura según norma EN ISO 527.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de sistemas de recubrimiento duros, que se pueden endurecer con radiación a base de dispersiones de poliuretano acuosas que comprende las siguientes etapas

I) reacción de:

5 A) del 40 al 80 % en peso de un componente que contiene hidroxilo que contiene

A1) del 10 al 80 % en peso, referido a la suma de los componentes (A) a (F) de uno o varios prepolímeros que contienen grupos hidroxilo, que se seleccionan del grupo de poliéster, poliéter, poliepoxi(met)acrilatos y poliuretanos con un índice de OH en el intervalo de 40 a 300 mg de KOH/g y grupos, que reaccionan por polimerización bajo la acción de radiación de alta energía con enlaces dobles etilénicamente insaturados, y dado el caso

10 A2) del 0 al 50 % en peso referido a la suma de los componentes (A) a (F) de uno o varios alcoholes que contienen grupos (met)acrilato con un índice de OH en el intervalo de 35 a 1000 mg de KOH/g

15 B) del 0,1 al 20 % en peso de uno o varios compuestos reactivos frente a grupos isocianato, que actúan dispersando la dispersión de poliuretano,

C) del 0 al 30 % en peso de compuestos con funcionalidad hidroxil seleccionados del grupo de dioles, trioles cada uno con un peso molecular en el intervalo de 62 a 242 g/mol, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos, poliéteres C₂, C₃ y/o C₄, polieterésteres y policarbonatopoliésteres cada uno con un peso molecular en el intervalo de 700 a 4000 g/mol con

20 D) del 10 al 50 % en peso de uno o varios poliisocianatos para dar un poliuretano y luego

II) adición de

E) del 2 al 40 % en peso de oligo(met)acrilatos que se seleccionan del grupo del componente (A1) con una densidad de enlaces dobles de más de 2,0 mol de enlaces dobles / kg de sustancia y que reaccionan por polimerización bajo la acción de radiación de alta energía con compuestos etilénicamente insaturados,

25 III) a continuación dispersión del producto obtenido en la etapa II) en agua dando una dispersión de poliuretano acuosa y

IV) reacción de la dispersión de poliuretano acuosa obtenida de la etapa III) con

F) del 0,1 al 10 % en peso de una o varias mono, di- o poliaminas y/o aminoalcoholes,

30 sumando las proporciones de los componentes (A) a (F) el 100 % en peso y presentado los sistemas de recubrimiento tras endurecimiento una dureza al péndulo de König según norma DIN 53157 de más de 60 segundos con una aplicación de espesor de película húmeda de 150 µm y un alargamiento de rotura según EN ISO 527 de menos del 150 % con una aplicación de espesor de película húmeda de 250 µm.

35 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde se disponen los componentes (A), (B) y (C) en el reactor dado el caso diluidos con un disolvente miscible con agua pero inerte frente a grupos isocianato, y se calientan a temperaturas de 30 a 60 °C, añadiéndose dado el caso para la mezcla de los compuestos (A), (B) y (C) catalizadores de reacción de adición de isocianato antes de tener lugar la reacción con el o los poliisocianatos (D), encontrándose las relaciones molares de grupos reactivos frente a isocianatos en (A), (B) y (C) respecto a grupos isocianato en (D) en el intervalo de 0,8:1 a 2,5:1 y en donde se disuelve el poliuretano, que se obtiene tras la etapa I), con los oligo(met)acrilatos (E) reactivos en acetona dando una solución de oligo(met)acrilato-acetona y se

40 incorpora con fuerte agitación según la etapa III) y IV) bien al agua de dispersión que contiene la o las poliaminas (F), o a la inversa se añade la mezcla de agua de dispersión-poliamina a la solución de poliuretano-oligo(met)acrilato-acetona, destilándose a continuación dado el caso la acetona.

3. Sistema de recubrimiento duro, que se pueden endurecer con radiación, que se obtiene según uno de los procedimientos según la reivindicación 1 a 2.

4. Sistema de recubrimiento según la reivindicación 3, en donde están contenidos del 2 al 40 % en peso de oligo(met)acrilatos (E) a base de ésteres de (met)acrilato que se pueden obtener de la esterificación de ácido (met)acrílico con alcoholes seleccionados del grupo de tetroles y hexoles.
- 5 5. Sistema de recubrimiento según una de la reivindicaciones 3 a 4, en donde están contenidos del 2 al 40 % en peso de oligo(met)acrilatos (E) a base de poliéster(met)acrilatos con un índice de OH en el intervalo de 30 a 300 mg de KOH/g.
6. Sistema de recubrimiento según una de la reivindicaciones 3 a 5, en donde están contenidos del 2 al 40 % en peso de oligo(met)acrilatos (E) a base de los polieter(met)acrilatos con un índice de OH en el intervalo de 5 a 200 mg de KOH/g.
- 10 7. Sistema de recubrimiento según una de la reivindicaciones 3 a ,6 en donde están contenidos del 2 al 40 % en peso de oligo(met)acrilatos (E) a base de los poliepoxi(met)acrilatos con un índice de OH en el intervalo de 20 a 300 mg de KOH/g.
- 15 8. Sistema de recubrimiento que se puede obtener según una de las reivindicaciones 3 a 7, en donde están contenidos del 2 al 40 % en peso de mezclas de oligo(met)acrilatos (E) seleccionados del grupo de poliéster-, poliéter-, poliuretano-, poliepoxi(met)acrilatos y ésteres de (met)acrilato, que se pueden obtener mediante esterificación de ácido metacrílico con alcoholes seleccionados del grupo de tetroles y hexoles.
9. Sistema de recubrimiento según una de la reivindicaciones 3 a 8, donde se lleva a cabo la etapa IV) en solución acetónica antes o tras la adición del componente E.
- 20 10. Sistema de recubrimiento según una de la reivindicaciones 3 a 9, en donde la dispersión de poliuretano acuosa, que se puede obtener según la etapa III), contiene al menos un iniciador y dado el caso otros coadyuvantes y aditivos que hacen posible un endurecimiento con radiación de alta energía.
11. Sistema de recubrimiento según una de la reivindicaciones 3 a 10, en donde la dispersión acuosa de poliuretano, que se puede obtener según la etapa III), contiene menos del 5 % en peso de disolventes orgánicos.
- 25 12. Barnices duras, transparentes o pigmentadas que contienen un sistema de recubrimiento según una de las reivindicaciones 3 a 11.
13. Adhesivo que contiene un sistema de recubrimiento según una de las reivindicaciones 3 a 11.
14. Sustrato que contiene un barniz dura, transparente o pigmentada según la reivindicación 12, seleccionándose el sustrato del grupo de madera, material derivado de la madera, muebles, parqueté, puertas, marcos de ventanas, objetos metálicos, plásticos, papel, cartón, corcho o cuero.
- 30 15. Objeto que contiene el adhesivo según la reivindicación 13, estando constituido el objeto por al menos dos materiales iguales y/o distintos, seleccionados del grupo de madera, material derivado de la madera, muebles, parqueté, puertas, marcos de ventana, objetos metálicos, plásticos, papel, cartón, corcho o cuero.