

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 867**

51 Int. Cl.:
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09780196 .3**
96 Fecha de presentación: **06.07.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2300511**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2011**

54 Título: **Composiciones acuosas de poliuretano curables por radiación**

30 Prioridad:
10.07.2008 EP 08160100

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.04.2012

73 Titular/es:
Cytec Surface Specialties, S.A.
Square Marie-Curie 11
1070 Brussels, BE

72 Inventor/es:
VAN HOLEN, Jurgén;
CAPPELLE, Steven;
DERUYTTERE, Xavier y
TIELEMANS, Michel

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 377 867 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

Composiciones acuosas de poliuretano curables por radiación.

La invención se refiere a composiciones acuosas de poliuretano curables por radiación especialmente adecuadas para hacer recubrimientos en diversos sustratos tales como madera y plásticos.

5 Las dispersiones de poliuretano curables por radiación se conocen desde hace mucho para proporcionar recubrimientos para diferentes sustratos tales como metales, diferentes maderas y plásticos, y muestran una buena resistencia mecánica y química además de alguna flexibilidad.

10 Los poliuretanos etilénicamente insaturados se han hecho a partir de poliisocianatos, una mezcla de polioles de bajo y alto peso molecular y monómeros etilénicamente insaturados hidroxifuncionales. El peso molecular de los pre-polímeros de poliuretano etilénicamente insaturado resultantes se aumenta a veces incluso adicionalmente por extensión de cadena con poliaminas. Los polímeros resultantes generalmente tienen un peso molecular muy alto y generalmente se secan físicamente, lo denominado libre de pegajosidad antes del curado por radiación, debido a un alto contenido de segmentos duros o porque su temperatura de transición al vidrio T_g es suficientemente alta. Esto es especialmente así cuando el polímero contiene segmentos de urea fuerte. Los poliuretanos etilénicamente insaturados pueden hacerse además a partir del extremo taponado de un pre-polímero de poliuretano terminado en isocianato con un monómero etilénicamente insaturado, especialmente (met)acrilatado.

15 Un inconveniente conocido de estas composiciones curables por radiación es su limitada capacidad para proporcionar recubrimientos muy planos, lo que las hace menos adecuadas para aplicaciones donde se desea un excelente efecto espejo. Las composiciones conocidas en la técnica generalmente no permiten obtener recubrimientos que combinen una alta dureza final, resistencia al rayado y a las manchas combinado con un excelente efecto espejo.

20 Las resinas curables por radiación se han usado también para hacer colorantes para madera. Los colorantes para madera generalmente comprenden pigmentos suspendido en un "vehículo" de disolvente, agua o disolventes orgánicos, y un agente de aglutinamiento. Se formulan para transportar tintes o pigmentos extremadamente finos a los poros de la superficie de la madera más que para crear una película en la parte superior de la superficie. Como resultado el colorante añade color al sustrato de madera sin tapar su aspecto natural. Las dificultades típicas relacionadas con los colorantes para madera están relacionadas con las variaciones de color, debido a las diferencias en la absorción de la madera, incluso en el mismo pedazo. Además, los pigmentos pueden migrar a los rodillos durante la aplicación del sellante tapaporos pulido con arena. Los colorantes para madera curables por radiación conocidos tienen la desventaja de pegarse a los pinceles que se usan después de la aplicación del colorante curable por radiación para asegurar una penetración buena y uniforme de los colorantes en la estructura de la madera. La limpieza regular de los pinceles es tediosa y cara.

Sorprendentemente, se ha encontrado actualmente nuevas dispersiones de poliuretano curables por radiación que superan estos problemas.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición acuosa que comprende:

- 35
- Del 5 al 90% en peso de un poliuretano (A) dispersable en agua, etilénicamente insaturado, polimerizable, que contiene al menos 0,2 meq/g de grupos alofanato y obtenido a partir de la reacción de 10 a 60% en peso de al menos un poliisocianato (i), 3 a 20% en peso de al menos un compuesto hidrófilo (ii) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato y al menos un grupo que es capaz de dar el poliuretano dispersable en medio acuoso, o bien directamente o después de una reacción con un agente de neutralización para dar una sal, y 20 a 85% en peso de al menos un compuesto (iii) etilénicamente insaturado, polimerizable, que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato; y
- 40
- De 1 a 60% en peso respecto al peso de poliuretano (A) de al menos un compuesto (B) etilénicamente insaturado, polimerizable, que tiene una solubilidad en agua a 25°C de menos que 50 g/l, en donde el compuesto (B) es un (met)acrilato con un peso molecular de como mucho 1000.
- 45

Por grupos etilénicamente insaturados, polimerizables, se pretende designar en la presente invención dobles enlaces carbono-carbono que bajo la influencia de la radiación y/o un (foto)iniciador pueden sufrir polimerización radical. Los grupos etilénicamente insaturados, polimerizables, se eligen generalmente a partir de grupos (met)acrílicos y alílicos, preferiblemente grupos (met)acrílicos, lo más preferiblemente grupos acrílicos. En la presente invención, el término "(met)acrilato" se va a entender como que abarca compuestos tanto acrilato como metacrilato o derivados además de mezclas de los mismos.

50

El poliuretano (A) dispersable en agua, etilénicamente insaturado, polimerizable, se obtiene preferiblemente mediante un procedimiento que comprende una primera etapa que comprende la reacción de un exceso estequiométrico de compuesto (i) con un compuesto (iii), una segunda etapa que comprende la reacción del producto de la primera etapa con el compuesto (ii) y una tercera etapa en donde los grupos isocianato libres restantes proporcionados por el compuesto (i) se hacen reaccionar para dar grupos alofanato.

55

Este procedimiento puede llevarse a cabo haciendo reaccionar los compuestos (i) y (iii) y el compuesto (ii), preferiblemente bajo condiciones esencialmente anhidras y a una temperatura entre 20°C y 130°C, más preferiblemente entre 30°C y 100°C, hasta que la reacción entre los grupos isocianato y los grupos reactivos con el isocianato esté esencialmente completa. El contenido de isocianato puede seguirse por valoración con una amina.

- 5 Los reactivos se usan generalmente en proporciones que corresponden a una relación equivalente de grupos isocianato proporcionados por el compuesto (i) a grupos reactivos con isocianato proporcionados por los compuestos (ii) y (iii) de aproximadamente 1,05:1 a aproximadamente 2:1, preferiblemente de aproximadamente 1,1:1 a 1,45:1. Durante este procedimiento, es común usar catalizadores para acelerar la reacción de los isocianatos hacia hidroxilos y usar inhibidores para evitar la reacción radical de las insaturaciones reactivas. Es posible en el marco de esta invención usar un procedimiento secuencial durante el que el compuesto (i) y/o los compuestos (ii) y/o (iii) se añaden de forma creciente en dos o varias partes, o con una alimentación continua.

Los compuestos (ii) y (iii) se usan preferiblemente en una relación molar (ii):(iii) de 1:2 a 1:10, más preferiblemente de 1:2 a 1:5.

- 15 La tercera etapa tiene lugar preferiblemente a alta temperatura, normalmente de 80 a 130°C, preferiblemente de 90 a 110°C, hasta que el contenido de isocianato residual es menor que 0,5 meq/g, preferiblemente menor que 0,1 meq/g.

- 20 En general, en una cuarta etapa, el poliuretano obtenido se dispersa en un medio acuoso añadiendo el polímero lentamente en agua o inversamente añadiendo agua al polímero. El compuesto (B) puede añadirse antes de que la dispersión se haga o después. Principalmente se prefiere la adición antes. Normalmente esta dispersión avanza bajo mezcla a alta cizalladura. Normalmente la dispersión necesita la neutralización preliminar del grupo hidrófilo proporcionado por el compuesto (ii), tal como los grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico, en sales aniónicas. Esto se hace generalmente añadiendo un agente de neutralización al polímero o el agua. Agentes de neutralización adecuados incluyen amoniaco, aminas terciarias tales como trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina, tributilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilanilina, N-metilmorfolina, N-metil-piperazina, N-metilpirrolidina y N-metilpiperidina, y bases inorgánicas que comprenden cationes metálicos monovalentes, preferiblemente metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio, y aniones tales como hidróxidos, hidruros, carbonatos y bicarbonatos. Se prefieren hidróxidos de metal alcalino. Lo más preferido es hidróxido sódico.

- 25 La cantidad total de estos agentes de neutralización puede calcularse según la cantidad total de grupos ácidos a neutralizar. Generalmente se usa una relación estequiométrica de aproximadamente 0,3:1 a 1,1:1. Preferiblemente la relación estequiométrica es de 0,3:1 a 0,95:1, de manera que no se neutralizan todos los grupos ácidos.

El poliuretano (A) dispersable en agua, etilénicamente insaturado, polimerizable, contiene al menos 0,2 meq de grupos alofanato -NH-CO-N-CO-O- por g de poliuretano (sólido). Más preferiblemente, el contenido de grupos alofanato en el poliuretano (A) es al menos 0,3 meq/g. El contenido normalmente no excede de 1 meq/g.

- 35 El poliuretano (A) dispersable en agua, etilénicamente insaturado, polimerizable, generalmente tiene un equivalente de doble enlace (número de mili-equivalentes de dobles enlaces etilénicos por g de sólido) de 1 a 6 meq/g, preferiblemente de 2 a 4 meq/g. La cantidad de grupos (met)acrilatados y etilénicamente insaturados se mide normalmente por espectroscopia de resonancia magnética nuclear y se expresa en meq por g de material sólido. Una muestra de la composición se seca durante 1 día a temperatura ambiente y 12 h a 60°C, y después se disuelve en N-metilpirrolidinona. La muestra se somete a análisis $^1\text{H-RMN}$ para medir la concentración molar de grupos (met)acrilatados y etilénicamente insaturados usando 1,3,5-bromobenceno como patrón interno. La comparación entre el pico asignado a protones aromáticos del patrón interno y los picos asignados a los dobles enlaces (met)acrilatados y etilénicamente insaturados permite calcular la concentración molar de grupos (met)acrilatados y etilénicamente insaturados según la fórmula $(A \times B)/C$ en donde A es la integración de dobles enlaces ^1H proporcionados por la muestra, B es el número de moles del patrón interno en la muestra y C es la integración de ^1H proporcionados por el patrón interno.

De forma alternativa, la cantidad de grupos (met)acrilatados y etilénicamente insaturados puede medirse además por un método de valoración después de la adición de un exceso de dibromuro de sulfato de piridinio en dichos grupos insaturados (en ácido acético glacial como disolvente y acetato de mercurio como catalizador). Dicho exceso libera yodo en presencia de yoduro de potasio y el yodo se valora después con tiosulfato sódico.

- 50 El poliuretano (A) dispersable en agua, etilénicamente insaturado, polimerizable, preferiblemente no se seca físicamente o es pegajoso antes del curado.

Los poliuretanos dispersables en agua, etilénicamente insaturados, polimerizables, se han descrito, por ejemplo, en el documento US 5.596.065.

- 55 Por compuesto (i) de poliisocianato se pretende designar compuestos orgánicos que comprenden al menos dos grupos isocianato. El compuesto de poliisocianato normalmente comprende no más de tres grupos isocianato. El compuesto (i) de poliisocianato es lo más preferiblemente un di-isocianato. El compuesto de poliisocianato se selecciona generalmente a partir de poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos o combinacio-

- nes de los mismos. Ejemplos de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos son 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1,1'-metilen-bis[4-isocianatociclohexano] (H12MDI), 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI). Poliisocianatos alifáticos que contienen más de dos grupos isocianato son, por ejemplo, los derivados de los diisocianatos mencionados arriba como biuret e isocianurato de 1,6-diisocianatohexano. Ejemplos de poliisocianatos aromáticos son 1,4-diisocianatobenceno (BDI), 2,4-diisocianatotolueno (2,4-TDI), 2,6-diisocianatotolueno (2,6-TDI), 1,1'-metilenobis[4-isocianatobenceno] (MDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianato de tolidina (TODI) y diisocianato de p-fenileno (PPDI).
- El poliisocianato se selecciona preferiblemente de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos, más preferiblemente diisocianatos. Se prefiere especialmente el 1,6-diisocianatohexano (HDI).
- La cantidad de compuesto (i) de poliisocianato usada para la síntesis del polímero (A) de poliuretano está generalmente en el intervalo de 10 a 60% en peso del polímero (A) de poliuretano, preferiblemente de 10 a 50% en peso y más preferiblemente de 20 a 40% en peso.
- El compuesto hidrófilo (ii) es generalmente un poliol que comprende un grupo funcional que puede mostrar una naturaleza hidrófila iónica o no iónica. Preferiblemente es un poliol que contiene uno o más grupos salinos aniónicos, tales como unos grupos salinos de carboxilato o sulfonato o grupos ácidos que pueden convertirse a un grupo salino aniónico, tal como grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico. Se prefieren ácidos hidroxicarboxílicos representados por la fórmula general $(HO)_xR(COOH)_y$, en donde R representa un residuo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene 1 a 12 átomos de carbono, y x e y son independientemente números enteros de 1 a 3. Ejemplos de estos ácidos hidroxicarboxílicos incluyen ácido cítrico, ácido málico, ácido láctico y ácido tartárico. Los ácidos hidroxicarboxílicos más preferidos son los ácidos α,α -dimetilolalcanoicos, en donde x = 2 e y = 1 en la fórmula general de arriba, tal como por ejemplo, ácido 2,2-dimetilolpropiónico y ácido 2,2-dimetilolbutanoico.
- La cantidad de compuesto hidrófilo (ii) es generalmente de 3 a 25% en peso del polímero (A) de poliuretano, preferiblemente de 5 a 20% en peso.
- Se prefiere el compuesto (iii) etilénicamente insaturado, polimerizable, que tiene uno o más grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato y al menos un grupo (met)acrilato.
- Los compuestos que contienen una o más funciones insaturadas tales como grupo acrílico o metacrílico, y esencialmente una función nucleófila capaz de reaccionar con isocianato, preferiblemente un grupo hidroxilo, se prefieren. Se prefieren más compuestos de mono-hidroxi (met)acrilato, más particularmente compuestos de mono-hidroxi poli(met)acrilato. Se prefieren particularmente acrilatos.
- Compuestos útiles incluyen los productos de esterificación de polioles alifáticos y/o aromáticos con ácido (met)acrilico que tienen una funcionalidad hidroxilo promedio residual de aproximadamente 1. Se prefieren los productos de esterificación parcial de ácido (met)acrilico con polioles tri-, tetra-, penta- o hexahídricos o mezclas de los mismos. En este contexto, también es posible usar productos de reacción de dichos polioles con óxido de etileno y/u óxido de propileno o mezclas de los mismos, o productos de reacción de dichos polioles con lactonas, que se añaden a estos polioles en una reacción de apertura de anillo. Ejemplos de lactonas adecuadas son γ -butirolactona y, en particular, δ -valerolactona y ϵ -caprolactona. Se prefieren aquellos polioles alcoxilados que tienen no más de tres grupos alcoxi por funcionalidad hidroxilo y polioles modificados por ϵ -caprolactona. Estos polioles modificados o no modificados se esterifican parcialmente con ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos hasta que se alcance la funcionalidad hidroxilo residual deseada.
- Se prefieren particularmente los compuestos que comprenden al menos dos funciones (met)acrilato tales como diacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de glicerol, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de ditrimetilolpropano, penta-acrilato de dipentaeritritol y sus equivalentes (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados. Los compuestos obtenidos a partir de la reacción de ácido (met)acrilico con compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos que portan una funcionalidad epoxi junto con al menos una funcionalidad (met)acrilico, pueden usarse también. También pueden usarse compuestos obtenidos a partir de la reacción de un ácido alifático, cicloalifático o aromático con un grupo epoxi que contiene (met)acrilato, tal como (met)acrilato de glicidilo.
- Otros compuestos adecuados son los ésteres (met)acrílicos con polioles lineales y ramificados en que al menos una funcionalidad hidroxilo permanece libre, como (met)acrilatos de hidroxialquilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo. Moléculas preferidas en esta categoría son (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo.
- En una realización preferida, se usan mezclas de dos o más compuestos (iii) insaturados.
- La cantidad de compuesto (iii) hidrófilo es generalmente de 20 a 85% en peso de polímero (A) de poliuretano, preferiblemente de 35 a 85% en peso, más preferiblemente de 45 a 75% en peso.
- Preferiblemente, el poliuretano (A) dispersable en agua, etilénicamente insaturado, polimerizable, está esencialmente libre de polioles saturados, en particular está esencialmente libre de polioles de poliéster saturado.

En general, el peso molecular promedio en peso (Mw) del poliuretano (A) de la invención está entre 3000 y 8000, más preferiblemente entre 3000 y 6000. Preferiblemente, el peso molecular promedio en número (Mn) está entre 1800 y 3500. Preferiblemente, el índice de polidispersión Mw/Mn está entre 1 y 3, más preferiblemente alrededor de 2. El peso molecular promedio en número Mn y el peso molecular promedio en peso Mw se miden por GPC (en THF en una columna MW de 300x7,5 mm D LS – mezclado con 3xPL gel de 5 µm que oscila de 162 a 377400 g/mol calibrado con patrones de poliestirenos, a 40°C). El compuesto (B) etilénicamente insaturado, polimerizable, que tiene una solubilidad en agua de menos que 50 g/l, se selecciona preferiblemente de compuestos (met)acrilatados que comprenden uno o más grupos (met)acrilo. Los compuestos (B) preferidos son aquellos que tienen una solubilidad en agua a 25°C de menos que 10 g/l, más específicamente menos que 5 g/l. Son particularmente preferidos aquellos que son esencialmente no solubles en agua.

Los compuestos (B) incluyen (met)acrilatos de bajo peso molecular. Por (met)acrilatos de bajo peso molecular se entiende (met)acrilatos que tienen un peso molecular (Mw) de como mucho 1000, preferiblemente como mucho 500. Por "(met)acrilatos de bajo peso molecular" se pretende designar productos de (trans)esterificación de (a) polioles y/o epóxidos y (b) ácidos (met)acrílicos y/o sus ésteres. Los (met)acrilatos (B) de la invención pueden aminorarse opcionalmente después.

Los polioles (a) usados en la preparación de los (met)acrilatos (B) de la invención pueden ser polioles modificados tales como los productos de reacción con óxido de etileno y/o óxido de propileno y/o lactonas. Los epóxidos (a) usados son en particular poliepóxidos tales como glicidiléteres y/o diglicidiléteres de polipropilenglicol (PPG).

La reacción entre (met)acrilatos y aminas se conoce como una adición de Michael. En general, las aminas primarias y/o las aminas secundarias se usan en la preparación de estos amino(met)acrilatos. Ejemplos de aminas primarias y secundarias adecuadas son bien conocidos en la técnica y se describen en, por ejemplo, los documentos WO 2008/000696 y WO 2006/131259. Los (met)acrilatos de la invención pueden usarse en mezcla con uno o más de los siguientes; (met)acrilatos de uretano, epoxi(met)acrilatos, (met)acrilatos de poliéster y (met)acrílico-(met)acrilatos; preferiblemente aquellos con un peso molecular (Mw) de como mucho 1000, preferiblemente como mucho 500.

Preferiblemente, el compuesto (B) es un monómero o diluyente reactivo.

Según una primera y preferida realización según la invención, el compuesto (B) se selecciona de compuestos (met)acrilatados que comprenden al menos dos grupos(met)acrilo y como mucho un grupo funcional distinto. Particularmente preferidos son compuestos (met)acrilatados que comprenden como mucho un grupo hidroxilo. Se prefieren los productos de esterificación del ácido (met)acrílico con polioles que comprenden al menos 2 grupos hidroxilo que tienen una funcionalidad hidroxilo residual promedio de al menos 1, preferiblemente menos que 1. Se prefieren particularmente los compuestos no alcoxilados. Opcionalmente estos compuestos (B) (met)acrilatados se aminan después.

Según esta primera realización, el compuesto (B) se selecciona preferiblemente de di(met)acrilato de hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de di-trimetilolpropano, hexa(met)acrilato de di-pentaeritritol y mezclas de los mismos. Se prefieren compuestos (B) que tienen de 2 a 6 grupos (met)acrilato, más en particular de 3 a 4 grupos (met)acrilato. Son particularmente preferidos tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol y tetra(met)acrilato de pentaeritritol.

Según una segunda realización preferida según la invención, el compuesto (B) se selecciona a partir de compuestos (met)acrilatados alcoxilados. Los compuestos preferidos son compuestos etoxilados y/o propoxilados. Son más preferidos los compuestos que tienen un grado de alcoxilación de 0,3 a 3, especialmente de 1 a 2, grupos alcoxi por grupo (met)acrilo. Opcionalmente estos compuestos (B) (met)acrilatazos se aminan después.

Se prefieren particularmente los compuestos (met)acrilatados que comprenden al menos dos grupos (met)acrilatados, especialmente los productos de esterificación de ácido (met)acrílico con polioles alcoxilados que comprenden al menos 2 grupos hidroxilo y de 0,3 a 3 grupos alcoxi por grupo hidroxilo. Según esta segunda realización, el compuesto (B) se selecciona preferiblemente de di(met)acrilatos de neopentilglicol alcoxilados y tri(met)acrilatos de trimetilolpropano alcoxilados.

La cantidad de compuesto (B) es generalmente de 1 a 60% en peso del peso de poliuretano (A), preferiblemente de 15 a 50, más preferiblemente de 25 a 50% en peso. La composición acuosa curable por radiación según la invención contiene preferiblemente de 10 a 60%, más preferiblemente de 25 a 50%, en peso de poliuretano (A), de 3 a 30%, más preferiblemente de 5 a 20% en peso de compuesto (B) y de 20 a 80%, más preferiblemente de 30 a 70% de agua.

La composición puede contener además uno o más fotoiniciadores y/o una variedad de otros aditivos tales como modificadores de reología, espesantes, agentes de coalescencia, agentes antiespumantes, agentes humectantes, promotores de adhesión, agentes de flujo y nivelación, biocidas, tensioactivos, estabilizantes, anti-oxidantes, cera, rellenos, pigmentos, tintes y tintas.

5 La composición curable por radiación puede obtenerse por adición del compuesto (B) al poliuretano (A) antes, durante o después de su dispersión en agua. El compuesto (B) puede añadirse también durante la síntesis del poliuretano (A). Especialmente cuando el compuesto (B) no contiene un grupo funcional que puede reaccionar con cualquiera de los compuestos (i), (ii) o (iii), puede añadirse antes, durante o después de cualquiera de la segunda, tercera o cuarta etapa del procedimiento de preparación de poliuretano (A).

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de unas composiciones curables por radiación tales como las descritas aquí arriba, comprendiendo dicho procedimiento

- una primera etapa que comprende la reacción de los compuestos (i) y (iii),
- una segunda etapa, que comprende la reacción del producto de la primera etapa con un compuesto (ii),
- 10 - una tercera etapa en donde el producto obtenido después de la segunda etapa se hace reaccionar adicionalmente hasta que el contenido de isocianato residual es menor que 1 meq/g;
- una cuarta etapa que comprende la dispersión en un medio acuoso del poliuretano obtenido después de la tercera etapa,
- 15 - una etapa opcional que comprende la reacción con un agente de neutralización para convertir los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (ii) en sales aniónicas,
- una etapa que comprende la adición de un compuesto (B) etilénicamente insaturado.

La etapa de neutralización puede hacerse antes, durante o después de la cuarta etapa.

20 La adición del compuesto (B) etilénicamente insaturado puede hacerse después de la segunda, tercera etapa o cuarta etapa de la reacción. Cuando el compuesto (B) etilénicamente insaturado es un compuesto que comprende grupos no funcionales que son capaces de reaccionar con grupos isocianato, el compuesto puede añadirse además antes o durante la segunda etapa de la reacción.

25 La composición y el procedimiento según la presente invención son ventajosos en que son capaces de proporcionar dispersiones con bajo contenido orgánico volátil (VOC), un alto contenido en sólidos, una baja viscosidad, un bajo tamaño de partícula, una excelente estabilidad y una baja temperatura de formación de película. Las composiciones de la invención son, por ejemplo, estables durante al menos 10 días a 60°C.

30 Las dispersiones acuosas de la invención generalmente tienen un contenido total en sólidos de aproximadamente 30 a 60% en peso, preferiblemente de aproximadamente 40 a 55% en peso; una viscosidad medida a 25°C de menos que 500 mPa.s, preferiblemente menos que 200 mPa.s, un valor de pH de 6 a 11, preferiblemente de 6 a 8,5, un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 10 a 1000 nm, preferiblemente 30 a 150 nm. La temperatura de formación de película preferiblemente oscila de 0 a 20°C, más preferiblemente de 0 a 5°C.

35 Las dispersiones acuosas de la invención ventajosamente son pegajosas antes de la cura. La pegajosidad antes de la cura ventajosamente es baja para dispersiones de la presente invención. La pegajosidad antes de la cura normalmente es como mucho 8 N/25 mm, preferiblemente como mucho 5 N/25 mm, más preferiblemente como mucho 3 N/25 mm. Lo más preferiblemente, la pegajosidad antes de la cura no excede de 2 N/25 mm, como se determina por medidas de lazo de pegajosidad según FINAT FTM 9. La pegajosidad antes de la cura en general es al menos 0,1 N/25 mm, preferiblemente al menos 0,2 N/25 mm, más preferiblemente al menos 0,4 N/25 mm.

Ventajosamente, las dispersiones acuosas de la invención no están secas antes de la cura.

40 Las composiciones curables por radiación según la presente invención son curables preferiblemente por radiación ultravioleta, generalmente en presencia de fotoiniciador. También pueden curarse por radiación de haz de electrones, permitiendo el uso de composiciones libres de fotoiniciador. Las composiciones según la invención están proporcionando una cura extremadamente rápida.

45 Los recubrimientos obtenidos a partir de las composiciones según la invención dan por resultado propiedades mecánicas selectivas (más fuertes y más suaves) y polaridad de polímero (más hidrófilas o hidrófobas) que permiten cubrir muchas áreas diferentes de aplicación como, por ejemplo, recubrimientos para madera, plástico, cristal, metal y hormigón. Las composiciones según la invención son también adecuadas para hacer tintas y barnices de sobreimpresión.

50 Las composiciones según la invención, especialmente aquellas según la primera realización, permiten obtener recubrimientos que después del curado por radiación muestran una excelente resistencia química frente al agua, disolventes y tintes, una resistencia mecánica superior frente al rayado y la abrasión – mientras dan aún un excelente brillo y efecto espejo. Estos recubrimientos muestran además una buena adhesión en sustratos porosos y no porosos. Las propiedades ópticas cuidan de una buena transparencia y alto brillo. Las composiciones según la invención son particularmente adecuadas para hacer recubrimientos para muebles de madera y recubrimientos plásticos con un excelente efecto espejo. Las composiciones según la invención también son particularmente adecuadas para

recubrimiento de sustratos de madera y artículos de plástico, especialmente objetos 3-dimensionales hechos de polietileno, polipropileno, policarbonato, cloruro de polivinilo, opcionalmente recubiertos previamente con otros recubrimientos tales como poliuretanos.

5 Las composiciones según la invención, especialmente aquellas según la segunda realización, son particularmente adecuadas para aplicaciones de tinte UV en madera. Presentan una excelente compatibilidad y estabilidad con tintes, baja formación de espuma, baja robustez a las brochas, una muy baja pegajosidad. Los tintes basados en las composiciones según la invención se absorben más uniformemente en madera, dando por resultado un aspecto de color más uniforme. Presentan un excelente aspecto de claridad de granos y adhesión en la madera. Además tienen excelentes propiedades de imprimación. Por lo tanto las composiciones combinan excelentes propiedades de adhesión necesarias para imprimaciones base además de las propiedades deseadas necesarias para aplicaciones de tinte. Permiten sustituir el procedimiento de dos etapas en donde se aplican un tinte y una imprimación base a la madera en dos diferentes capas mediante un procedimiento de una inyección en donde se combinan el tinte y la imprimación base.

15 La presente invención se refiere también por lo tanto al uso de las composiciones para hacer tintas, barnices y recubrimientos y a un procedimiento para hacer tintas, barnices o recubrimientos en donde se usa una composición como se describe aquí arriba. La presente invención se refiere además a un procedimiento para preparar un sustrato o artículo recubierto que comprende una etapa en donde el sustrato o artículo está recubierto con una composición curable por radiación según la invención, y preferiblemente, sometida adicionalmente a curado, particularmente bajo radiación con luz UV o haz de electrones.

20 La presente invención se refiere más particularmente a un procedimiento y al uso de las composiciones para hacer recubrimientos de alto brillo, especialmente en sustratos de madera y plástico. Las composiciones según la primera realización descrita aquí arriba son particularmente adecuadas por lo tanto.

25 La presente invención más particularmente se refiere a un procedimiento y el uso de las composiciones para hacer recubrimientos de madera. Las composiciones según la segunda realización descrita aquí arriba son particularmente adecuadas por lo tanto.

La presente invención se refiere además a un artículo o sustrato recubierto o tratado, o bien parcial o totalmente, con una composición de la invención. Preferiblemente, los artículos o sustratos están hechos de madera o plástico.

Los ejemplos que siguen ilustrarán la invención sin limitarla.

Ejemplo de Preparación 1: preparación de una dispersión acuosa de poliuretano

30 Un reactor de cristal de doble pared equipado con un agitador mecánico, un termopar, un condensador de vapor y un embudo de goteo se cargó con 109,6 g de 1,6-hexametilendiisocianato y 0,14 g de octoato de bismuto. La mezcla de reacción se calentó y una mezcla de 194,2 g del producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano etoxilado TMP-3EO con 2 moles de ácido acrílico, 55,5 g del epoxiacrilato monofuncional Ebecryl®113 y 1,1 g de 4-metoxifenol se añadieron lentamente al reactor bajo aspiración de aire. La maduración se hizo hasta que se alcanzó un contenido de isocianato de 1,79 meq/g. Después se añadieron 35,1 g de ácido dimetilol-propiónico y 1,1 g de 4-metoxifenol a la mezcla de reacción y la temperatura de masa se calentó a 95°C. La maduración se hizo a 95°C hasta que se obtuvo un contenido de isocianato <0,02 meq/g. La mezcla de reacción se enfrió y se añadieron 23,4 g de una disolución acuosa de hidróxido sódico al 25% en peso al reactor. Después de comenzar la adición de la disolución de NaOH, la mezcla de reacción se enfrió adicionalmente y se añadieron lentamente 577,5 g de agua desmineralizada al reactor bajo agitación de alta cizalladura. La dispersión se enfrió a temperatura ambiente y se filtró sobre una bolsa de filtro de 5 µm, y su contenido sólido se ajustó al 40% añadiendo agua. El contenido seco se midió por el método gravimétrico.

La viscosidad de la dispersión fue 33 mPa.s (medido a 25°C con un viscosímetro RVT Brookfield usando un eje N° 1 a 50 rpm).

45 El poliuretano tenía un contenido de grupos alofanato de 0,38 meq/g de poliuretano sólido.

El tamaño de partícula promedio de la dispersión polimérica acuosa fue 94 nm (medido por dispersión de luz láser usando un Analizador de Partículas Autocalibrador Malvern).

La estabilidad coloidal se calculó observando la decantación y/o fase de separación en una muestra de 200 g colocada en un horno a 60°C; no se observó deterioro del producto después de 10 días.

50 Ejemplo 1:

Se añadieron 10 partes de triacrilato de trimetilpropano a 85,5 partes de la dispersión de poliuretano curable por UV del ejemplo de preparación 1. La composición se formuló entonces con 3% de un fotoiniciador (Additol® BCPK) y la viscosidad se ajustó a aproximadamente 1500 mPa.s (Brookfield) usando el espesante UCECOAT®8460: agua (1:1) hasta un máximo de 2%, y se evaluó como su estabilidad de dispersión.

Las propiedades de la composición y los recubrimientos obtenidos con esto se representan en la Tabla 1.

5 Estabilidad (de la dispersión): Después de llevarse a cabo el ensayo estándar – 10 días a 60°C – la dispersión/emulsión se inspecciona en busca de cualquier sedimentación u otro cambio, por ejemplo en el tamaño de partícula o pH. La muestra se aprueba si no se notan cambios importantes. Resistencia a las manchas: El método cubre la resistencia química de un recubrimiento de 36 µ húmedo aplicado a un sustrato no poroso (papel Leneta medio blanco, medio negro). El recubrimiento se secó durante 5 minutos a 60°C y después se curó bajo una lámpara UV (Hg) de 80 W/cm a 5 m/min. La resistencia se evaluó poniendo una sustancia de ensayo en el recubrimiento, se cubrió con un cristal de microscopio y se dejó durante 4 a 16 horas. Las sustancias de ensayo usadas son mostaza, café y vino tinto. Las manchas se lavaron con un par de frotamientos usando un tejido saturado con isopropanol. Las manchas que permanecieron se evalúan visualmente usando una escala 1-5, 5 = lo mejor. Un valor alto (5) se espera que proporcione la mejor protección frente a cualquier derrame de productos del hogar.

10 Efecto espejo: El método juzga visualmente la calidad de la imagen reflejada, usando una escala 1-5, 5 = el reflejo de mayor calidad. Se necesita un alto valor para las aplicaciones donde la imagen reflejada es una característica importante.

15 Ejemplos Comparativos 2 y 3

En el ejemplo comparativo 2, se usaron 10 partes de un triacrilato de poliéter soluble en agua EBECRYL®12 en vez de triacrilato de trimetilopropano.

En el ejemplo comparativo 3, se omitió el triacrilato de trimetilopropano.

Ejemplo 4:

20 En el ejemplo 4 el triacrilato de trimetilopropano se sustituyó con una mezcla de tri-acrilato de pentaeritritol y tetra-acrilato de pentaeritritol.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ejemplo 4
Estabilidad (10 d. 60°C)	OK	No estable	OK	OK
Efecto espejo en PVC	5	5	3	5
Efecto espejo en recubrimiento base	4-5	4-5	2	4-5
Brillo (60°)	>80	>80	>80	>80
Resistencia a las manchas				
Mostaza	5	2	4	5
Café	5	3,5	4,5	5
Vino	5	5	5	5

25 La comparación de los Ejemplos 1 y 4 con los ejemplos comparativos 2 (que contiene un acrilato soluble en agua) y 3 (que no contiene acrilato) muestra las mejores realizaciones de las composiciones según la invención, permitiendo obtener recubrimientos que tienen una resistencia a las manchas mejorada además de efecto espejo, especialmente la combinación de una imagen reflejada de alta calidad con una excelente resistencia a las manchas.

A pesar del hecho de que la composición según el Ejemplo Comparativo 3 presentó un brillo relativamente alto, no se obtuvo efecto espejo.

30 El Ejemplo Comparativo 2 muestra que los acrilatos solubles en agua no permitían obtener composiciones altamente estables.

Ejemplo 5:

35 Las dispersiones se hicieron mezclando 15 partes de diacrilato de neopentilglicol propoxilado comercializado como EBECRYL®145, 80 partes de la dispersión de poliuretano curable por UV del ejemplo de preparación 1 y 22,5 partes de agua. Las dispersiones se evaluaron por su estabilidad a 60°C y su pegajosidad, como se mide con un Tack-O-Scope (Testprint) a 20 m/min a 25°C – usando 0,3 g del producto. Los resultados se presentan en la Tabla 2. Ejemplos Comparativos 6R a 9R:

5 Las dispersiones se prepararon y evaluaron como en el Ejemplo 5 excepto en que se omitió el diacrilato de neopentilglicol propoxilado (en el ejemplo comparativo 6R) o se sustituyó por acrilatos solubles en agua, respectivamente, en el ejemplo comparativo 7R: diacrilato de polietilenglicol 600 (comercializado bajo el nombre de EBECRYL[®]11), en el ejemplo comparativo 8R: triacrilato de poliéter comercializado bajo el nombre de EBECRYL[®]12, y en el ejemplo comparativo 9R: diacrilato de polietilenglicol 400 (comercializado bajo el nombre de EBECRYL[®]13). Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Ejemplo 10:

10 Las dispersiones se prepararon y evaluaron como en el Ejemplo 5 excepto en que el diacrilato de neopentilglicol propoxilado se sustituyó por un triacrilato de trimetilolpropano etoxilado comercializado bajo el nombre de EBECRYL[®]853. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	5	6R	7R	8R	9R	10
Estabilidad (10 d. 60°C)	OK	OK	No estable	No estable	No estable	OK
Pegajosidad	195	850				210

Los resultados muestran que el uso de acrilatos solubles en agua no permitió obtener dispersiones estables que pudieran usarse para hacer tintes UV.

15 Las composiciones según la invención presentaron una pegajosidad significativamente baja haciéndolas particularmente adecuadas para hacer tintes UV.

Las composiciones del Ejemplo 5 y el ejemplo comparativo 6R se formularon con pigmentos y se ensayó su estabilidad de color. La composición del Ejemplo 5 mostró una estabilidad de color significativamente mejor que la del ejemplo comparativo 6R. Además esta composición mostró una inesperada baja formación de espuma.

20 Las composiciones de los Ejemplos 5 y 10 y el Ejemplo Comparativo 6R se evaluaron adicionalmente por su adhesión y resistencia al rayado.

25 Por lo tanto las composiciones se formularon con un fotoiniciador (Additol[®]BCPK), un espesante UCECOAT[®]8460, agua y pigmentos (relación de peso: 23,75 p de composición, 75 p de agua, 4 p de fotoiniciador, 1 p de espesante y 10 p de pigmentos) y se aplicaron en paneles de haya por pulverización (35 g/m²), se secaron a 40-50°C y se curaron bajo luz UV. Después se aplicó 3 x 18 g/m² de sellador curable por UV y se curó y 10 g/m³ de capa de recubrimiento curable por UV se aplicó y se curó.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	5	6R	10
Adhesión	excelente	excelente	Excelente
Erichsen (N)	12	9	12
Hamberger (N)	20	20	22

30 Los resultados demuestran que las composiciones según la invención muestran unas muy buenas propiedades de adhesión y resistencia al rayado que están mejoradas en comparación con las composiciones que no contienen acrilatos insolubles en agua.

Los resultados de las tablas 2 y 3 demuestran que las composiciones según la invención son particularmente adecuadas para usarse como tintes UV.

35 Ejemplo 11: recubrimiento plástico

Una dispersión preparada como se describe en el Ejemplo 4 se aplicó (30 µm húmedo) en policarbonato (PC) con cuchilla Dr, se secó durante 10 minutos a 40°C y después se curó bajo una lámpara UV (Hg) de 80 W/cm a 2x10 m/min. Se ensayaron la adhesión (eliminación de cinta) y resistencia a las manchas. Además de la adhesión en PC, se ensayó además la adhesión en poli(cloruro de vinilo) (PVC) y tereftalato de polietileno (PET).

Para la evaluación de la dureza y resistencia al rayado se aplicó un recubrimiento de 50 µm de espesor en cristal con cuchilla Dr, se secó durante 10 minutos a 40°C y después se curó bajo una lámpara UV (Hg) de 80 W/cm a 3 veces de reactividad.

- 5 Reactividad: El método cubre la dosis UV mínima que es necesaria para reticular totalmente un recubrimiento aplicado y curado como se describe aquí arriba. La dosis mínima se define por la velocidad del transportador (m/min) que permite una resistencia al disolvente igual o superior a 100 frotamientos dobles de acetona. Los frotamientos se hacen con un pedazo de trapo de algodón saturado con acetona; un frotamiento doble es igual a un golpe hacia delante y hacia atrás en la superficie recubierta. El número presentado es el número de frotamientos dobles necesarios para atravesar el recubrimiento.
- 10 Adhesión: El método cubre la adhesión de un recubrimiento aplicado y curado como se describe aquí arriba. 5 cortes de ~1 cm y espaciados por ~1 mm se hacen en el recubrimientos usando un cuchillo, seguido por 5 cortes similares en la dirección transversal. La adhesión se midió usando una cinta adhesiva firmemente apretada en el recubrimiento de corte cruzado y eliminada rápidamente; el daño al área superficial de corte cruzado del recubrimiento debido a la pérdida de adhesión se expresa en una escala 1-5, 5 = la mejor. Una alta adhesión (5) es necesaria para asegurar una fuerte unión permanente entre el recubrimiento y el sustrato.
- 15 Resistencia a las manchas: El método cubre la resistencia química de un recubrimiento aplicado y curado como se describe aquí arriba. La resistencia se evalúa poniendo una sustancia de ensayo en el recubrimiento, se cubre con un cristal de microscopio y se deja durante 4 a 16 horas, a menos que se indique otra cosa. Las manchas se lavan con un par de frotamientos usando un tejido saturado con isopropanol. Las manchas que permanecen se evalúan visualmente usando una escala 1-5, 5 = lo mejor. Dureza: El método cubre la dureza superficial de un recubrimiento aplicado y curado como se describe aquí arriba. Las muestras recubiertas se estabilizan durante 24 horas en una habitación acondicionada (20°C, 50% de humedad) y una dureza con ensayo de péndulo (Persoz) se determina en segundo en 3 lugares de la superficie. El valor medio se calcula. Resistencia al rayado: El método cubre la resistencia al rayado de un recubrimiento aplicado y curado como se describe aquí arriba. El rayado se evalúa a temperatura ambiente usando un pedazo de lana de acero unida e un martillo de 800 g y se frota en la superficie recubierta con un movimiento hacia delante y hacia atrás. El número presentado es el número de frotamientos sencillos necesarios para dañar la superficie y proporcionar una pérdida visible de brillo debido a la abrasión.
- 20
- 25

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo	11
Reactividad	15 m/min
Adhesión	
PC	5
PVC	5
PET	5
Resistencia a las manchas	
NH3 (10%)/H2O	5-5-5-5
EtOH (48)/H2O	5-5-5-5
Kiwi (1h) (IPA)	5
Alquitrán (1h) (IPA)	5
Marcador N 70 (5') (IPA)	5
Dureza	340
Resistencia al rayado	3

- 30 Pegajosidad antes de la cura:
- Las composiciones de los Ejemplos 4 y 5 y las composiciones ejemplificadas en los documentos EP-A-1845143 o US-B-5596065 (ejemplos comparativos 13R y 14R respectivamente) se sometieron a medidas de pegajosidad. La

pegajosidad antes de la cura fue en medida en este documento usando un método de lazo de pegajosidad según FINAT FTM 9. Libre de pegajosidad = 0; Baja pegajosidad = 0-2; Pegajoso = 2-5; Muy pegajoso = >5.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo	4 (11)	5	13R	14R
Fmax N/25 mm	1	0,5	0	7

5

Solo composiciones según la invención permitieron obtener recubrimientos que tenían un efecto espejo sin lijado o pulido.

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa que comprende:
 - 5 - de 5 a 90% en peso de un poliuretano (A) dispersable en agua, etilénicamente insaturado, polimerizable, que contiene al menos 0,2 meq/g de grupos alofanato y obtenidos a partir de la reacción de 10 a 60% en peso de al menos un poliisocianato (i), 3 a 25% en peso de al menos un compuesto hidrófilo (ii) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato y al menos un grupo que es capaz de dar el poliuretano dispersable en medio acuoso o bien directamente o después de una reacción con un agente de neutralización para dar una sal, y 20 a 85% en peso de al menos un compuesto (iii) etilénicamente insaturado, polimerizable, que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato; y
 - 10 - de 1 a 60% en peso respecto al peso de poliuretano (A) de al menos un compuesto (B) etilénicamente insaturado, polimerizable, que tiene una solubilidad en agua a 25°C de menos que 50 g/l, en donde el compuesto (B) es un (met)acrilato con un peso molecular de como mucho 1000.
- 15 2. La composición acuosa según la reivindicación 1, en donde el poliuretano (A) se obtiene mediante un procedimiento que comprende la reacción de un exceso estequiométrico de poliisocianato (i) con compuesto (iii) etilénicamente insaturado, polimerizable, una segunda etapa que comprende la reacción del producto de la primera etapa con compuesto hidrófilo (ii) y una tercera etapa en donde los grupos isocianato libres restantes proporcionado por poliisocianato (i) se hacen reaccionar para dar grupos alofanato.
- 20 3. La composición acuosa según la reivindicación 1 o 2, en donde el poliuretano (A) contiene de 1 a 6 meq/g de dobles enlaces etilénicamente insaturados.
4. La composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el poliisocianato se selecciona a partir de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos.
5. La composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el compuesto hidrófilo (ii) se selecciona a partir de ácidos α,α -dimetilolalcanoicos.
- 25 6. La composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el compuesto (iii) etilénicamente insaturado, polimerizable, se selecciona a partir de compuestos monohidroxi poli(met)acrilato.
7. La composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el compuesto (B) etilénicamente insaturado, polimerizable, tiene una solubilidad en agua a 25°C de menos que 10 g/l.
8. La composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el compuesto (B) etilénicamente insaturado, polimerizable, se selecciona de compuestos (met)acrilatados que comprenden al menos dos grupos (met)acrilato y como mucho otro grupo funcional.
- 30 9. La composición acuosa según la reivindicación 8, en donde el compuesto (met)acrilatado que comprende al menos dos grupos (met)acrilato y como mucho otro grupo funcional, se selecciona a partir de di(met)acrilato de hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de di-trimetilolpropano, hexa(met)acrilato de di-pentaeritritol y mezclas de los mismos.
- 35 10. La composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el compuesto (B) etilénicamente insaturado, polimerizable, se selecciona a partir de compuestos (met)acrilatados alcoxilados.
11. La composición acuosa según la reivindicación 10, en donde el compuesto (met)acrilatado alcoxilado se selecciona a partir de los productos de esterificación de ácido (met)acrílico con polioles alcoxilados que comprenden al menos 2 grupos hidroxilo y a partir de 0,3 a 3 grupos alcoxi por grupo hidroxilo.
- 40 12. El procedimiento para la preparación de una composición curable por radicación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, comprendiendo dicho procedimiento
 - una primera etapa que comprende la reacción de compuestos (i) y (iii),
 - una segunda etapa, que comprende la reacción del producto de la primera etapa con un compuesto (ii).
 - 45 - una tercera etapa en donde el producto obtenido después de la segunda etapa se hace reaccionar adicionalmente hasta que el contenido de isocianato residual es menor que 1 meq/g;
 - una cuarta etapa que comprende la dispersión en un medio acuoso del poliuretano obtenido después de la tercera etapa,
 - 50 - una etapa opcional que comprende la reacción con un agente de neutralización para convertir los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (ii) en sales aniónicas,

- una etapa que comprende la adición de un compuesto (B) etilénicamente insaturado.

13. El procedimiento para preparar un sustrato o artículo recubierto, en donde el sustrato o artículo está recubierto con una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

5 14. El procedimiento según la reivindicación 13, en donde el sustrato o artículo es un sustrato o artículo de plástico o madera y en donde se usa una composición según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9.

15. El procedimiento según la reivindicación 13, en donde el sustrato o artículo es un sustrato o artículo de madera y en donde una composición según cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11 se usa como un tinte UV.

16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15 que comprende adicionalmente una etapa de sometimiento del sustrato o artículo recubierto al curado bajo radiación con luz UV o haz de electrones.