



11 Número de publicación: 2 379 646

(51) Int. Cl.: C08F 283/01 (2006.01) C08G 63/676 (2006.01) C09D 167/07 (2006.01)

$\frown$	,
12	TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA
	INADUCCION DE PATEINTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: 07380309 .0
- 96 Fecha de presentación: 08.11.2007
- Número de publicación de la solicitud: 2058343
   Fecha de publicación de la solicitud: 13.05.2009
- 64 Título: Composición de resina poliestérica insaturada libre de estireno
- Fecha de publicación de la mención BOPI: 30.04.2012
- (73) Titular/es:

ARKEMA COATINGS RESINS, S.A.U. AVDA DE BURGOS 12 28039 MADRID , ES

- 45 Fecha de la publicación del folleto de la patente: **30.04.2012**
- 72 Inventor/es:

Albalat Pérez, Jordi y García, José Antonio

(74) Agente/Representante: Carvajal y Urquijo, Isabel

### **DESCRIPCIÓN**

Composición de resina poliestérica insaturada libre de estireno

La presente invención se relaciona con composiciones de resina poliestérica insaturada para composiciones curables de moldeo o recubrimiento. La invención se relaciona específicamente con composiciones de resina, y más particularmente con composiciones de resina de bajo peso molecular, con baja cantidad de estireno o incluso libres de estireno, útiles para la preparación de recubrimientos protectores, decorativos, para tratamiento de superficies, en particular para madera y sus derivados, materiales imitación madera, sustratos metálicos o plásticos.

Las composiciones de resina con base en resinas poliestéricas insaturadas utilizadas para recubrimientos curables por radiación (por medio de un mecanismo de radiacies libres o por medio de un mecanismo de radiación y/o de peróxido) contienen estireno como monómero copolimerizable. El estireno y otros compuestos orgánicos volátiles (VOC) se evaporan durante el secado de la película, dando como resultado un proceso costoso para purificación del aire y un tiempo de secado excesivamente largo. Los sistemas que contienen estireno frecuentemente contienen parafina como acelerador de secado con el propósito de evitar la influencia destructora del oxígeno atmosférico.

La patente de los Estados Unidos No. 5.095.066 describe poliéster insaturado que no contiene estireno y al cual se le añade parafina. Después del curado, las películas resultantes tienen una pobre capacidad de pulimiento y una superficie con pobre flujo de salida. Además, los tiempos de secado de estos sistemas son muy largos.

Las patentes de los Estados Unidos Nos. 5.068.125 y 5.470.897 también divulgan resinas poliestéricas insaturadas que no contienen estireno. Sin embargo, las composiciones de recubrimiento resultantes de estas resinas no presentan un compromiso satisfactorio en términos de flexibilidad, resistencia al agrietamiento en frío y brillo, para películas de espesor alto.

Ninguno de estos documentos del estado del arte proporcionan una solución satisfactoria al problema de la protección de la madera y sus derivados, materiales imitación madera, sustratos plásticos o metálicos, particularmente partes del interior de los automóviles, que incluyan un excelente compromiso en términos de alta flexibilidad, gran desempeño mecánico y alto brillo.

- La presente invención supera los inconvenientes de las composiciones del estado el arte. Las composiciones específicas de resina de la presente invención son particularmente adecuadas para la preparación de composiciones de recubrimiento para madera y sus derivados, materiales imitación madera, sustratos metálicos o plásticos o compuestos, pero también para composiciones de moldeo o composiciones de recubrimiento en gel, que reúnen satisfactoriamente las siguientes necesidades y requerimientos:
- una composición de resina de bajo peso molecular para composiciones de recubrimiento ambientalmente amigables, con bajo contenido de VOC, donde dicha composición de resina puede estar libre de estireno,
  - una viscosidad relativamente baja, que no se hunde durante la aplicación,
  - una alta reactividad, con un alto brillo y un buen comportamiento mecánico en términos de un compromiso entre alta flexibilidad / alta dureza / alto brillo para el recubrimiento resultante,
- una excelente resistencia al agrietamiento en frío, en una forma tal que, particularmente para las películas obtenidas, se logra una resistencia de al menos 30 ciclos en la prueba de verificación en frío, incluso con una película de gran espesor,
  - un recubrimiento protector realmente lijable y protector, y

20

- una ausencia de adhesividad después del curado, lo cual significa una alta reactividad en la superficie de 40 recubrimiento para la composición de recubrimiento que puede ser curada.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar composiciones específicas de resina que sean particularmente adecuadas para uso en composiciones curables de recubrimiento o de moldeo.

La invención también se relaciona con un proceso para el curado de dicha composición de recubrimiento o de moldeo que incluye a dicha composición de resina, y con recubrimientos, artículos moldeados, compuestos o laminados resultantes de este curado.

Otro objetivo de la invención se relaciona con un proceso para aplicar la composición de recubrimiento de la invención a un sustrato.

Finalmente, la invención se relaciona con sustratos recubiertos y con partes del interior del automóvil recubiertas por una composición de recubrimiento como se definió de acuerdo con la invención.

Por lo tanto, el primer objetivo de la presente invención es una composición de resina libre de estireno, que comprende:

5 a) al menos un poliéster α, β-etilénicamente insaturado, líquido a temperatura ambiente con dicho poliéster insaturado a) que tiene una viscosidad a granel a 25 °C, medida de acuerdo con la norma estándar ISO 32 19, en el rango de 15.000 a 40.000 mPa-s,

У

- b) al menos un componente comonomérico que comprende:
- 10 b1) al menos un comonómero seleccionado de entre (met)acrilatos de alcoholes cicloalifáticos, y
  - b2) opcionalmente, al menos un comonómero diferente de b1), estando dicho contenido en peso de comonómero b) con respecto al peso total de a) + b) en el rango de 0,5 a 45%.

Con relación a dicho (met)acrilato de alcohol cicloalifático, puede tener una estructura cicloalifática seleccionada de entre isoamilo, diciclopentadienilo o ciclohexilo. Más preferiblemente, dicho (met)acrilato de alcohol cicloalifático es isobornil acrilato y/o isobornil metacrilato.

Preferiblemente, dicha composición de resina puede consistir únicamente de:

- a) al menos un poliéster α,β-etilénicamente insaturado, líquido a temperatura ambiente, y
- b) al menos un componente comonomérico que contiene:
- b1) al menos un comonómero seleccionado de entre (met)acrilatos de alcohol cicloalifático, y
- 20 b2) opcionalmente, al menos un comonómero diferente de b1).

De acuerdo con la invención, dicha composición de resina es libre de estireno, lo cual significa que no hay ningún estireno con dicho componente b) o con cualquier otro componente de la composición de resina.

La proporción en peso de dicho comonómero b) con respecto al peso total de a) + b) es preferiblemente de 5 a 40%, y más preferiblemente de 5 a 25%.

Más particularmente, dicho componente b) puede contener, además de b1), al menos un comonómero b2) seleccionado de entre mono(met)acrilatos o di(met)acrilatos de dioles de oligoéter, dichos dioles de oligoéter compuestos de 2 a 4 unidades alcoxi, o (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo. Los ejemplos de dicho comonómero b2) son: tetrahidrofurfuril (met)acrilato, metoxipolietilén glicol 350 mono(met)acrilato, etilén glicol dimetacrilato y dietilén glicol di(met)acrilato. La proporción en peso de b2) con respecto al peso total de b1) + b2) puede estar en el rango de 0 a 50%, y preferiblemente de 0 a 30%.

Dicho poliéster insaturado a) tiene preferiblemente un grado de polimerización (número de unidades éster) que varía de 2 a 6, y más preferiblemente de 4 a 6. Puede corresponder a un peso molecular promedio Mn en el rango de 400 a 900.

El poliéster insaturado a) tiene una viscosidad a granel a 25  $^{\circ}$ C, medida de acuerdo a la norma estándar ISO 3219, preferiblemente en el rango de 15.000 a 35.000 mPa·s, y más preferiblemente de 15.000 a 30.000 mPa·s.

El número de acidez puede estar en el rango hasta de 40 mg de KOH/g, preferiblemente hasta de 30 mg de KOH/g, y más preferiblemente de 10 a 30 mg de KOH/g.

El contenido de polímero de la composición de resina de acuerdo con la invención puede variar de 55 a 95%, y ser el complemento (hasta el 100%) del componente comonomérico b).

40 El poliéster α,β-etilénicamente insaturado a) de acuerdo con la invención puede ser obtenido como el producto de reacción de:

- i) al menos un componente ácido que contiene al menos un ácido y/o anhídrido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado.
- ii) un componente alcohólico que contiene:
- ii) c) al menos un diol que tiene de 2 a 8 átomos de carbono,
- 5 ii) d) un componente monoalcohol que contiene:

hasta 300 µm para cada una.

- ii) d1) al menos un monoalcohol que cuenta al menos con una insaturación alílica, y
- ii) d2) al menos un monoalcohol alifático saturado que tiene de 4 a 10 átomos de carbono o un monoalcohol aromático que tiene de 7 a 10 átomos de carbono.
- El componente ácido i) se puede seleccionar de entre los ácidos y/o anhídridos fumárico, itacónico, maleico, succínico, adípico, sebácico, norborneno dicarboxílico, ftálico, isoftálico, tereftálico, tetrahidroftálico y mezcla de estos ácidos/anhídridos. Se prefieren los ácidos fumárico y maleico. La tasa de isomerización del anhídrido maleico durante el proceso de polimerización está en el rango entre 50 y 95% dependiendo de la naturaleza del diol.
  - Los dioles adecuados ii) c) pueden ser etilén glicol, dietilén glicol, trietilén glicol, propilén glicol y mezcla de estos dioles. Los dioles preferidos ii) c) son etilén glicol y/o propilén glicol.
- Los monoalcoholes adecuados ii) d1) pueden ser alcohol alílico, trimetilolpropano dialil éter, glicerol dialil éter, pentaeritritol trialil éter o mezclas de estos alcoholes, y dicho monoalcohol alifático o aromático saturado ii) d2) se puede seleccionar de entre butanol, bencil alcohol, ciclohexanol, n-hexanol, isooctanol, isoodecanol o mezclas de estos alcoholes. Los monoalcoholes preferidos ii) d1) son trimetilolpropano dialil éter, y los monoalcoholes preferidos ii) d2) son bencil alcohol. La proporción molar de dichos monoalcoholes ii) d1) / ii) d2) puede estar en el rango de 0,8 a 1,5, y preferiblemente de 0,9 a 1,2. El componente ii) d1) puede representar de 15 a 25% de los equivalentes totales de OH de todo el componente alcohólico ii). La proporción equivalente de grupos carboxilo/grupos hidroxilo puede variar hasta 1/1, y preferiblemente de 0,6/1 hasta 1/1.
  - El proceso de preparación de dicha composición de resina poliéster insaturada de acuerdo con la invención puede incluir al menos las siguientes etapas esenciales:
- 25 sintetizar un poliéster α,β-etilénicamente insaturado a) como se define de acuerdo con la invención, preferiblemente por medio de un proceso a granel, y
  - diluir el poliéster α,β-etilénicamente insaturado a) obtenido durante la primera etapa en al menos un componente comonomérico b) hasta el contenido de sólidos objetivo, para obtener la composición de la resina como se define de acuerdo con la invención.
- 30 El segundo objeto de la invención se relaciona con un recubrimiento curable o composición de moldeado que comprende al menos una composición de resina como la definida de acuerdo con la invención, siendo preferiblemente dicha composición curable una composición que puede ser asperjada. Dicha composición curable puede ser curada por medio de radiación y/o por medio de peróxido o de una ruta térmica, y más específicamente por medio de un proceso de curado que comprende al menos una etapa de curado por radiación y/o por peróxido.
- Más particularmente, dicha composición de recubrimiento puede ser una composición de recubrimiento protectora y/o un recubrimiento decorativo y/o una composición de tratamiento superficial para madera y sus derivados, materiales imitación madera, sustratos metálicos o plásticos. Los ejemplos de composiciones de recubrimiento incluyen pintura, barniz, sellante o una composición de recubrimiento en gel.
- La presente invención cubre también el uso de dicha composición de resina en la forma de una composición de moldeo o de recubrimiento curable por radiación o curable por peróxido, siendo posiblemente dicha composición de recubrimiento una pintura, barniz, sellante o una composición de recubrimiento en gel. El uso de dicha composición de resina o de dicha composición de recubrimiento puede ser para la protección y/o decoración y/o tratamiento superficial de sustratos tales como madera y sus derivados, materiales imitación madera, sustratos de metal o plástico (incluidos compuestos), más particularmente en aplicaciones para muebles y automóviles. Para tales usos, dichos recubrimientos son preferiblemente recubrimientos gruesos de múltiples capas con un espesor total de 100 a 2000 μm. Se pueden aplicar varias capas una después de la otra, después de la gelificación de la capa anterior. El número de capas puede variar desde 1 hasta 10, y preferiblemente desde 2 hasta 6, con un espesor de 100 μm

Usos más particulares de dichas composiciones de recubrimiento pueden ser en sellantes para terminados de madera o en recubrimientos protectores o decorativos lustrosos, y dichas composiciones de moldeo pueden ser composiciones compuestas o laminadas. Los ejemplos de usos en compuestos son usos en composiciones de moldeo BMC o SMC. Un uso particular en recubrimientos o en compuestos es en composiciones de recubrimiento en gel claras o pigmentadas.

Forman parte de la invención un recubrimiento resultante del curado de al menos un recubrimiento, un artículo moldeado, un compuesto o un laminado, resultantes del curado de una composición de moldeo como se define de acuerdo con la presente invención. Un recubrimiento como el mencionado puede ser un recubrimiento en múltiples capas con un espesor en el rango de 100 a 2000 µm, y preferiblemente en el rango de 200 a 1000 µm. Dicho recubrimiento puede ser una pintura curada, barniz o recubrimiento en gel.

Dicho recubrimiento puede ser aplicado a un sustrato por medio de un proceso que comprende al menos las etapas de:

- a) esparcir una composición de recubrimiento, como se definió anteriormente sobre dicho sustrato, que puede ser de madera y sus derivados, materiales imitación madera, sustratos de metal y plástico (incluidos compuestos),
- b) aplicar al menos un recubrimiento, y preferiblemente 2 a 6 recubrimientos, sobre dicho sustrato, hasta obtener un espesor de 100 a 2000 μm, y preferiblemente de 200 a 1000 μm,
  - c) secar el sustrato recubierto, y

5

10

- d) opcionalmente, pulir la superficie después de al menos 24 horas.
- El sustrato recubierto hace parte también de la presente invención, que comprende al menos una capa de un recubrimiento curado, resultante de una composición de recubrimiento de acuerdo con la invención. Dicho sustrato puede ser de madera y sus derivados, materiales imitación madera, metal o plástico, y más particularmente para plásticos puede ser un sustrato compuesto recubierto con un recubrimiento en gel.
- Un uso más específico de la composición de recubrimiento de la presente invención se relaciona con partes para el interior de un automóvil para propósitos decorativos, recubiertas con al menos una composición de recubrimiento de acuerdo con la invención.

A manera de ilustración de la invención, los siguientes ejemplos demuestran, sin ningún tipo de limitación, los desempeños de las composiciones y recubrimientos de resina como las obtenidas, de acuerdo con la invención reivindicada.

I/ Materiales de partida

30 a) Materiales de partida para las composiciones de resina

Tabla 1

Componente	Referencia comercial	Proveedor
Ácido fumárico	-	Arkema
Ácido itacónico	-	Iwata Chemical
Anhídrido tetrahidroftálico	-	Lonza
Trimetilolpropano	-	Perstop
Etilén glicol	-	Ineos
Propilén glicol	-	Lyondell

### (continuación)

Componente	Referencia comercial	Proveedor
Trietilén glicol	-	IQA
Trimetilpropano dialil éter	TMPDE 80	Perstop
Bencil alcohol	-	Brenntag
Isobornil metacrilato	SR423A	Sartomer
1,4-butanodiol dimetacrilato	SR-214	Sartomer

b) Materiales de partida para las formulaciones de recubrimiento

5 Tabla 2

Componente	Referencia comercial	Proveedor
Borchi Gol Lac 80	-	Borchers
Acetato de etilo	-	BP
Co octoato al 6%	Co 6 Hex-Cem	OMG
Peróxido de metiletilcetona	Peroxan ME 50 L	Pergam

II/ Preparación de los poliésteres insaturados

Preparación a granel

## Ejemplo 1:

10 En un reactor de vidrio, equipado con un condensador, un agitador, un sistema de control de temperatura y una entrada para nitrógeno, se añaden al mismo tiempo los componentes de partida (véase la Tabla 3) y 70 ppm del inhibidor (THQ). Luego, se calienta la mezcla a una temperatura de 160 - 170℃.

Se aplica una corriente fuerte de nitrógeno (velocidad de flujo entre 5 y 10 m³/h) cuando el valor ácido cae muy lentamente para ayudar a extraer el agua al final de la reacción de policondensación.

15 Se mantiene la mezcla de reacción a 160 - 170℃ con un fuerte burbujeo de nitrógeno, hasta alcanzar los valores ácidos y la viscosidad objetivo.

### Ejemplos 2 a 7:

Se sigue el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, con las cantidades de la Tabla 3.

Se lleva a cabo el ejemplo comparativo 6 de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 2 de la patente de los 20 Estados Unidos No. 5.470.897.

Tabla 3

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5 (comp.)	Ej. 6 (comp.)	Ej. 7
molar*	0,75	1,00	1,00	1,00	0,50	1,00	1,00
peso	740 g	1000 g	1000 g	1000 g	950 g	1600 g	1900 g
molar*					0,50		
peso					1070 g		
molar*	0,25						
peso	324 g						
molar*	0,22	0,22	0,65				
peso	250 g	250 g	750 g				
molar*				0,30	0,30	0,60	0,30
peso				161 g	306 g	513 g	306 g
molar*				0,35	0,35	0,60	0,35
peso				230 g	437 g	629 g	437 g
molar*	0,22	0,22					
peso	280 g	280 g					
molar*	0,56	0,56	0,60	0,60	0,60	0,50	0,43
peso	1020 g	1020 g	1150 g	1150 g	1520 g	1476 g	1520 g
molar*	0,65	0,65	0,40	0,40	0,40	0,50	0,40
peso	598 g	598 g	370 g	370 g	703 g	745 g	703 g
	peso molar* peso	molar* 0,75 peso 740 g molar* peso	molar*         0,75         1,00           peso         740 g         1000 g           molar*         0,25         1000 g           molar*         0,25         0,22           peso         324 g         250 g           molar*         0,22         0,22           peso         250 g         250 g           molar*         peso         0,22           molar*         0,22         0,22           peso         280 g         280 g           molar*         0,56         0,56           peso         1020 g         1020 g	molar*         0,75         1,00         1,00           peso         740 g         1000 g         1000 g           molar*         0,25         1000 g         1000 g           molar*         0,25         0,25         0,22         0,65           peso         250 g         250 g         750 g         750 g           molar*         0,22         0,22         750 g         0,750 g </td <td>molar*         0,75         1,00         1,00         1,00           peso         740 g         1000 g         1000 g         1000 g           molar*         0,25         1000 g         1000 g         1000 g           molar*         0,25         1000 g         1000 g         1000 g           molar*         0,25         1000 g         1000 g         1000 g           molar*         0,22         0,22         0,65         0,30           peso         250 g         250 g         750 g         161 g           molar*         0,35         230 g         230 g           molar*         0,22         0,22         230 g           molar*         0,22         0,22         0,22           peso         280 g         280 g         1150 g           molar*         0,56         0,60         0,60           peso         1020 g         1020 g         1150 g         1150 g</td> <td>molar*         0,75         1,00         1,00         1,00         0,50           peso         740 g         1000 g         1000 g         1000 g         950 g           molar*         0,25         0,50         1070 g           molar*         0,25         0,22         0,65         0,65           peso         250 g         250 g         750 g         0,30         0,30           molar*         0,30         0,30         0,30         0,30         0,30         0,30         0,35</td> <td>molar*         0,75         1,00         1,00         1,00         0,50         1,00           peso         740 g         1000 g         1000 g         1000 g         950 g         1600 g           molar*         0,25         0,50         1070 g         1070 g           molar*         0,25         0,22         0,65         0,30         0,30         0,60           peso         250 g         250 g         750 g         0,30         0,30         0,60         0,60           peso         250 g         250 g         750 g         0,30         0,30         0,60         0,60         0,60         0,60         0,60         0,60         0,60         0,60         0,60         0,60         0,50</td>	molar*         0,75         1,00         1,00         1,00           peso         740 g         1000 g         1000 g         1000 g           molar*         0,25         1000 g         1000 g         1000 g           molar*         0,25         1000 g         1000 g         1000 g           molar*         0,25         1000 g         1000 g         1000 g           molar*         0,22         0,22         0,65         0,30           peso         250 g         250 g         750 g         161 g           molar*         0,35         230 g         230 g           molar*         0,22         0,22         230 g           molar*         0,22         0,22         0,22           peso         280 g         280 g         1150 g           molar*         0,56         0,60         0,60           peso         1020 g         1020 g         1150 g         1150 g	molar*         0,75         1,00         1,00         1,00         0,50           peso         740 g         1000 g         1000 g         1000 g         950 g           molar*         0,25         0,50         1070 g           molar*         0,25         0,22         0,65         0,65           peso         250 g         250 g         750 g         0,30         0,30           molar*         0,30         0,30         0,30         0,30         0,30         0,30         0,35	molar*         0,75         1,00         1,00         1,00         0,50         1,00           peso         740 g         1000 g         1000 g         1000 g         950 g         1600 g           molar*         0,25         0,50         1070 g         1070 g           molar*         0,25         0,22         0,65         0,30         0,30         0,60           peso         250 g         250 g         750 g         0,30         0,30         0,60         0,60           peso         250 g         250 g         750 g         0,30         0,30         0,60         0,60         0,60         0,60         0,60         0,60         0,60         0,60         0,60         0,60         0,50

III/ Caracterización de los poliésteres insaturados

- Número ácido: Evaluación de acuerdo con la norma estándar ISO 3682.
- 5 Viscosidad: Evaluación de acuerdo con la norma estándar ISO 3219.
  - Color Gardner: Evaluación de acuerdo con la norma estándar ISO 4630.

IV/ Características de los poliésteres insaturados

Tabla 4

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5 (comp.)	Ej. 6 (comp.)	Ej. 7
Número ácido (mg de KOH/g)	27	26	20	27	30,5	39	25
Viscosidad (mPa.s)	15000	17000	30000	17000	6200	275	21000
Color Gardner	1,3	1,5	0,7	0,7	4,4	1,0	1,0

V/ Preparación de las composiciones de resina con base en los poliésteres insaturados anteriormente citados

Procedimiento general para la preparación de las composiciones de resina:

5 Las composiciones de resina de la presente invención consisten de la dilución de los poliésteres insaturados con dichos (met)acrilatos monoméricos, llevada a cabo en el mismo reactor del proceso de polimerización o en una mezcladora, manteniendo la temperatura de la mezcla por debajo de 65℃ durante la operación de mezcla.

Tabla 5: Composiciones de resina

	Ej. 8	Ej. 9 (comp.)	Ej. 10	Ej. 1 (comp.)
Resina poliestérica insaturada de acuerdo con el ejemplo 7	100,00	100,00	100,00	100,00
Isobornil metacrilato SR423A	10,00		20,00	
1,4-butanodiol dimetacrilato SR-214		10,00		20,00
Total:	110,00	110,00	120,00	120,00

### 10 VI/ Desempeños de las composiciones de resina

Se prepararon recubrimientos con base en las composiciones de resina de la presente invención así como sobre los ejemplos comparativos de acuerdo con las formulaciones incluidas en la Tabla 7. Se evaluaron las siguientes propiedades:

- Tiempo de gel: Se coloca una muestra de 50 g con base en el material de la composición de la resina y el correspondiente octoato de cobalto indicado en la tabla en un matraz de reacción desechable, mantenido a 20°C y se mezcla con una varilla de agitación durante 1 minuto. Luego, se añade el peso indicado del catalizador peróxido metiletilcetona (60% en una solución de ftalato de dibutilo) a la mezcla y se agita la masa durante 15 segundos, y luego se la deja en reposo en el matraz de reacción hasta que se alcanza el punto de gel. El punto de gel es aquel punto en el tiempo de curado en el cual la mezcla se convierte en goma y se rompe de la varilla de agitación cuando se la saca de la masa de la mezcla.
  - Viscosidad: Se midió la viscosidad del recubrimiento con base en la composición de la resina por medio del método de viscosidad de la Copa Ford. Se empleó una copa Ford estandarizada equipada con un orificio #4. La viscosidad de la copa Ford es el tiempo (en segundos) requerido para que fluyan 100 mL de una muestra a una temperatura de 20°C a través del orificio.
- Dureza Persoz: Se evaluaron las composiciones de recubrimiento en la Tabla 7 por medio de la medición de la dureza Persoz de acuerdo con la norma ISO 1522. Se aplicaron los diferentes ejemplos en la Tabla 5 sobre un panel de vidrio utilizando una cuchilla esparcidora de 100 μm para obtener un espesor de película seca de aproximadamente 70 μm. Se midió la dureza de la película después de 24 horas utilizando un probador de dureza Persoz.

- Brillo: Se midió el brillo utilizando un aparato BYK-Gardner Micro-Tri-Gloss con una geometría de 60°d e acuerdo con la norma ASTM-D-523-89, Método Estándar de Ensayo para Brillo Especular. El aparto se calibra con una superficie pulida brillante.
- Aplicación por aspersión sobre láminas de madera sapelly veneer: Se aplicaron composiciones de recubrimiento en la Tabla 7 rociándolas sobre paneles de madera (20 x 25 cm) que consisten de madera aglomerada con una lámina sapelly veneer pegada sobre su superficie (6 x 150 g/m²). Se aplicaron los diferentes recubrimientos dejando un tiempo de secado entre los mismos de 15 minutos para permitir la evaporación del solvente volátil.
- Resistencia al agrietamiento en frío: Se midió la resistencia al cambio de temperatura de las películas de recubrimiento aplicadas sobre la madera de acuerdo con el método estándar de ensayo ASTM D 1211-60. Ensayo de resistencia al agrietamiento en frío (ciclos hasta que se produce la falla): cada ciclo consiste de:
  - 1 hora a 50℃,
  - Rampa de ½ hora desde 50℃ hasta -20℃,
  - 1 hora a -20℃,
  - Rampa de ½ hora desde -20℃ hasta 50℃.
- Resistencia a las rayaduras. Método del rayado de uñas. Tres probadores colocaron sus manos sobre la superficie de las películas de los recubrimientos de tal manera que el revés de la mano estuviera en contacto con la superficie de las mismas. Se movieron los dedos hacia adelante y hacia atrás 10 veces con la palma de cada mano fija, para rayar la película de recubrimiento con las uñas. Luego, se examinó la profundidad de la rayaduras formadas y se le dio puntaje de acuerdo con el siguiente criterio:

20 Tabla 6

1	Rompimiento de la superficie o blanqueamiento
2	Las rayaduras son muy visibles
3	Las rayaduras son claramente visibles
4	Superficie ligeramente rayada (apenas visible)
5	Sin rayaduras

Tabla 7: Formulaciones de recubrimiento con base en las composiciones de la resina de la Tabla 5

Composición de la resina utilizada	Ej. 8	Ej. 9 (comp.)	Ej. 10	Ej. 11 (comp.)
Cantidad de la composición de la resina	110,00 g	110,00 g	120,00 g	120,00 g
Borchi Gol Lac 80 (10% en acetato de etilo)	0,4 g	0,4 g	0,4 g	0,4 g
Acetato de etilo	10,00 g	10,00 g	10,00 g	10,00 g
Aditivos de curado:		•		
Co octoato al 6% (sobre la composición de la resina)	2%	2%	2%	2%

# (continuación)

Composición de la resina utilizada	Ej. 8	Ej. 9 (comp.)	Ej. 10	Ej. 11 (comp.)
Aditivos de curado:				
MEKP (sobre la composición de la resina)	3%	3%	3%	3%
Tiempo de gel (minutos)	55	25	50	21
Ajuste de la viscosidad para aplicación por aspersión:				
Acetato de etilo	15%	13%	12%	10%
Viscosidad en la copa Ford 4 a 20℃	25"	25"	24"	25"
Dureza Persoz 24 h (100 micras de humedad)	212"	nd	228"	226"
Aplicación por aspersión sobre sapelly veneer: 6 x 150 g/m <sup>2</sup>				
Secado de la superficie después de 2 h a 20℃ (ausencia de adhesividad)	OK	OK	OK	OK
Brillo a 60℃	92,0	92,0	94,0	94,0
Resistencia al agrietamiento en frío (30 ciclos)	OK	grietas	OK	grietas
Resistencia a las rayaduras	4	3	4 - 5	3 - 4

### REIVINDICACIONES

- 1. Composición de resina caracterizada porque comprende:
- a) al menos un poliéster α, β-etilénicamente insaturado, líquido a temperatura ambiente con dicho poliéster insaturado a) que tiene una viscosidad a granel a 25 °C, medida de acuerdo con la norma estándar ISO 32 19, en el rango de 15.000 a 40.000 mPa·s,

У

5

- b) al menos un componente comonomérico que comprende:
- b1) al menos un comonómero seleccionado de entre (met)acrilatos de alcoholes cicloalifáticos, y
- b2) opcionalmente, al menos un comonómero diferente de b1),
- y porque el contenido en peso de dicho comonómero b) con respecto al peso total de a) + b) está en el rango de 0,5 a 45%, con dicha composición de resina estando libre de estireno.
  - 2. Composición de resina como se define de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho (met)acrilato de alcohol cicloalifático contiene una estructura cicloalifática seleccionada de entre isobornilo, diciclopentadienilo o ciclohexilo.
- **3.** Composición de resina como se define de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en donde dicho comonómero b1) es acrilato de isobornilo y/o metacrilato de isobornilo.
  - **4.** Composición de resina como se define de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicha composición de resina consiste de los componentes a) y b).
- 5. Composición de resina como se define de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho componente b) incluye, además de b1), al menos un comonómero b2) seleccionado de entre mono(met)acrilatos o di(met)acrilatos de dioles de oligoéter, dichos dioles de oligoéter compuestos de 2 a 4 unidades alcoxi, o (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo.
  - **6.** Composición de resina como se define de acuerdo con la reivindicación 5, en donde dicho comonómero b2) se selecciona de entre tetrahidrofurfuril (met)acrilato, metoxipolietilén glicol 350 mono(met)acrilato, etilén glicol di(met)acrilato y dietilén glicol di(met)acrilato.
- 7. Composición de resina como se define de acuerdo con las reivindicaciones 5 ó 6, en donde la proporción en peso de dicho componente b2) con respecto al peso total de b1) + b2) está en el rango de 0 a 50%, y preferiblemente de 0 a 30%.
  - 8. Composición de resina como se define de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, en donde la viscosidad a granel a 25℃, medida de acuerdo con la norma estándar ISO 3219, está en el rango de 15 000 a 30 000 mPa.s.
- **9.** Composición de resina como se define de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, en donde dicho poliéster insaturado a) tiene un peso molecular promedio Mn en el rango de 400 a 900.
  - **10.** Composición de resina como se define de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, en donde dicho poliéster insaturado a) tiene un número ácido hasta de 40 mg de KOH/g, preferiblemente hasta de 30 mg de KOH/g, y más preferiblemente de 10 a 30 mg de KOH/g.
- 35 **11.** Composición de resina como se define de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, en donde dicho poliéster insaturado a) es el producto de reacción de:
  - i) al menos un componente ácido que contiene al menos un ácido y/o anhídrido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado,
  - ii) un componente alcohólico que contiene:
- 40 ii) c) al menos un diol que tiene de 2 a 8 átomos de carbono,
  - ii) d) un componente monoalcohol que contiene:

- ii) d1) al menos un monoalcohol que cuenta al menos con una insaturación alílica, y
- ii) d2) al menos un monoalcohol alifático saturado que tiene de 4 a 10 átomos de carbono o un monoalcohol aromático que tiene de 7 a 10 átomos de carbono.
- 12. Composición de resina como se define de acuerdo con la reivindicación 11, en donde dicho monoalcohol ii) d1) se selecciona de entre alcohol alílico, trimetilolpropano dialil éter, glicerol dialil éter, pentaeritritol trialil éter o mezclas de estos alcoholes, y dicho monoalcohol alifático o aromático saturado ii) d2) se puede seleccionar de entre butanol, bencil alcohol, ciclohexanol, n-hexanol, isooctanol, isododecanol o mezclas de estos alcoholes.
  - **13.** Composición de resina como se define de acuerdo con la reivindicación 12, en donde dicho monoalcohol ii) d1) es un trimetilolpropano dialil éter, y dicho monoalcohol ii) d2) es bencil alcohol.
- 10 **14.** Composición de resina como se define de acuerdo con las reivindicaciones 11 a 13, en donde la relación molar ii) d1) / ii) d2) está en el rango de 0,8 a 1,5, y preferiblemente de 0,9 a 1,2.
  - **15.** Composición de resina como se define de acuerdo con las reivindicaciones 11 a 14, en donde dicho componente ii) d1) representa de 15 a 25% de los equivalentes totales de OH del componente alcohólico total ii).
- **16.** Composición de recubrimiento o de moldeo curable **caracterizada porque** comprende al menos una composición de resina como se define de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 15.
  - **17.** Composición de recubrimiento como se define de acuerdo con la reivindicación 16, en donde dicha composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento protectora y/o de recubrimiento decorativo y/o de tratamiento de una superficie para maderas y sus derivados, materiales imitación madera, sustratos metálicos o plásticos.
- **18.** Composición de recubrimiento como se define de acuerdo con las reivindicaciones 16 ó 17, en donde dicha composición de recubrimiento es una pintura, barniz, sellante o una composición de recubrimiento en gel.
  - **19.** Composición de recubrimiento o moldeo como se define de acuerdo con las reivindicaciones 16 a 18, en donde dicha composición es una composición que puede ser asperjada.
  - **20.** Composición de recubrimiento o moldeo como se define de acuerdo con las reivindicaciones 16 a 19, en donde dicha composición es curable por radiación y/o por peróxido o por una ruta térmica.
- 21. El uso de una composición de resina como se define de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada porque es una composición de moldeo o de recubrimiento curable por radiación o curable por peróxido.
  - **22.** El uso como se define de acuerdo con la reivindicación 21, en donde dicha composición de recubrimiento es una pintura, barniz, sellador o una composición de recubrimiento en gel.
- **23.** El uso como se define de acuerdo con las reivindicaciones 21 ó 22 para la protección y/o decoración y/o tratamiento de superficie de madera y sus derivados, materiales imitación madera, sustratos metálicos o plásticos.
  - **24.** El uso como se define de acuerdo con la reivindicación 23, en donde dicho uso es en aplicaciones para muebles o automóviles.
  - **25.** El uso como se define de acuerdo con las reivindicaciones 21 a 24, en donde dichos recubrimientos son recubrimientos gruesos de múltiples capas con un espesor total de 100 a 2000 μm.
- **26.** El uso como se define de acuerdo con las reivindicaciones 21 a 25, en donde dicho uso es en selladores para acabados de madera o en recubrimientos decorativos o para protección del brillo.
  - **27.** El uso como se define de acuerdo con la reivindicación 21, en donde dicha composición de moldeo es un compuesto o una composición de laminación.
- **28.** Proceso para el curado de una composición de recubrimiento o moldeo como se define de acuerdo con las reivindicaciones 16 a 20, **caracterizado porque** comprende al menos una etapa de curado por radiación y/o por peróxido o por una ruta térmica.
  - **29.** Revestimiento, artículo moldeado, compuesto o laminado, **caracterizados porque** resultan del curado de al menos un composición como se define de acuerdo con las reivindicaciones 16 a 20.

- **30.** Recubrimiento como se define de acuerdo con la reivindicación 29, en donde dicho recubrimiento es un recubrimiento de múltiples capas con un espesor en el rango de 100 a 2000 µm.
- **31.** Recubrimiento como se define de acuerdo con las reivindicaciones 29 ó 30, en donde el recubrimiento curado es una pintura, barniz o un recubrimiento en gel.
- 5 **32.** Proceso para la aplicación de un recubrimiento a un sustrato **caracterizado porque** comprende al menos las etapas de:
  - a) esparcir una composición de recubrimiento, como se definió de acuerdo con las reivindicaciones 16 a 20 sobre dicho sustrato,
- b) aplicar al menos un recubrimiento, y preferiblemente 2 a 6 recubrimientos, sobre dicho sustrato, hasta obtener un espesor de 100 a 2000  $\mu$ m, y preferiblemente de 200 a 1000  $\mu$ m,
  - c) secar este sustrato recubierto, y
  - d) opcionalmente, pulir la superficie después de al menos 24 horas.
  - **33.** Un sustrato recubierto **caracterizado porque** comprende al menos una capa de un revestimiento curado, resultante de una composición de recubrimiento como se define de acuerdo con las reivindicaciones 16 a 20.
- 15 **34.** Un sustrato recubierto como se define de acuerdo con la reivindicación 33, en donde dicho sustrato es de madera y sus derivados, materiales imitación madera, metal o plástico.
  - **35.** Parte del interior de un automóvil para propósitos decorativos **caracterizada porque** está recubierta con al menos una composición de recubrimiento como se define de acuerdo con las reivindicaciones 16 a 20.