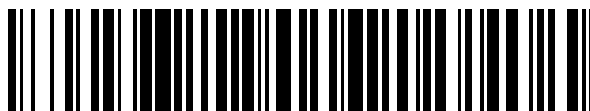


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 312**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09757474 .3**
96 Fecha de presentación: **29.05.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2288638**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.03.2011**

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

30 Prioridad:
06.06.2008 EP 08010311

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.05.2012

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

72 Inventor/es:
TIELEMANS, Michel

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 380 312 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 curable por radiación

La invención se refiere a composiciones acuosas de poliuretano curable por radiación apropiadas para hacer revestimientos, especialmente pigmentados de color que tienen buena resistencia mecánica y química.

- 5 Se sabe desde hace tiempo que las dispersiones acuosas de poliuretano curable por radiación proporcionan revestimientos para diferentes substratos tales como madera, plásticos y metales que muestran una buena resistencia mecánica y química así como flexibilidad.

Los poliuretanos curables por radiación se han preparado por la extensión de la cadena de prepolímeros de poliuretano etilénicamente insaturado terminado en isocianato con poliaminas. Los polímeros resultantes presentan un alto peso molecular y contienen segmentos duros de urea que usualmente dan como resultado dispersiones con una alta temperatura mínima de formación de película. La temperatura mínima de formación de película (MFFT) corresponde a la coalescencia de las partículas y la formación de una película uniforme libre de defectos, que está general y físicamente seca. Estos polímeros de alto peso molecular son algo resistentes a las tensiones mecánicas y químicas antes de curar o en condiciones en las que la radiación no es eficiente, por ejemplo, en áreas de curado ensombrecido o en sistemas altamente pigmentados en los que la radiación no puede penetrar fácilmente; también son apropiados para suministrar redes químicas eficientes después de reticulación térmica adicional. Un primer inconveniente de estos polímeros es su relativamente baja reactividad y sus limitaciones para obtener revestimientos curados con una buena resistencia química, tal como resistencia al manchado. Una limitación adicional de esta tecnología es el uso de ayudas de coalescencia requeridas para la formación de película. Estos disolventes de coalescencia que son generalmente compuestos oxigenados con un alto punto de ebullición, son por lo menos parcialmente eliminados en la aplicación, lo que puede provocar severos problemas de seguridad y medioambientales. Las dispersiones de poliuretano curable por radiación obtenidas sin extensión de la cadena proporcionan generalmente polímeros con un bajo peso molecular y alta concentración de enlaces acrilato que usualmente da como resultado dispersiones con una baja MFFT y por consiguiente no requieren el uso de agentes de coalescencia. Proporcionan generalmente más alta reactividad y mejor resistencia química. Sin embargo, son más sensibles para proporcionar curado profundo eficiente en el volumen del material cuando se formulan con pigmentos orgánicos o inorgánicos coloreados que, interaccionan con la luz UV o haces de electrones, y previenen la penetración eficiente de la radiación dentro del revestimiento. Estas composiciones generalmente no permiten obtener revestimientos pigmentados que presentan alta dureza final y resistencia al rayado. El documento EP 0 249 222 describe un poli(acrilato de uretano) de peso molecular 14.000 teniendo los acrilatos reactivos con isocianato usados dos grupos reactivos con isocianato. Las composiciones de poli(acrilato de uretano) no se usan como composiciones acuosas sino para preparar revestimientos magnéticos basados en disolvente. No se usan mezclas de poli(acrilatos de uretano) de alto y bajo peso molecular. El documento EP 1 845 143 describe poli(acrilatos de uretano) acuosos curables por radiación en los que el acrilato se introduce vía acrilatos (reactivos con isocianato) monofuncionales y acrilatos (reactivos con isocianato) polifuncionales. Sin embargo no se da el peso molecular y no se usan mezclas de diferentes poli(acrilatos de uretano).

Hemos encontrado ahora dispersiones de poliuretano curable por radiación que superan estos problemas.

Por lo tanto la presente invención se refiere a una composición acuosa curable por radiación que comprende:

- 40 - Por lo menos un poliuretano (A) etilénicamente insaturado de alto peso molecular obtenido de la reacción de por lo menos un compuesto (Ai) de poliisocianato, por lo menos un compuesto (Aii) etilénicamente insaturado que contiene por lo menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato, por lo menos un compuesto (Aiii) hidrófilo que contiene por lo menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato y que es capaz de hacer el prepolímero de poliuretano dispersable en medio acuoso directamente o después de la reacción con un agente neutralizante para proporcionar una sal, por lo menos un extensor (Avii) de cadena que contiene hidrógeno activo capaz de reaccionar con grupos isocianato y proporcionar la extensión de la cadena, y, opcionalmente uno o más polialcoholes (Avi);
- 45 - Por lo menos un poliuretano (B) etilénicamente insaturado de bajo peso molecular, diferente del poliuretano (A), obtenido de la reacción de por lo menos un compuesto (Bi) de poliisocianato, por lo menos un compuesto (Bii) etilénicamente insaturado que contiene por lo menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato, por lo menos un compuesto (Biii) hidrófilo que contiene por lo menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato, y que es capaz de hacer el prepolímero de poliuretano dispersable en medio acuoso directamente o después de la reacción con un agente neutralizante para proporcionar una sal, por lo menos un compuesto (Biv) etilénicamente insaturado que contiene esencialmente un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato, y, opcionalmente, uno o más polialcoholes (Bvi) y/o uno o más extensores (Bvii) de cadena que contienen hidrógeno activo.

Por grupos etilénicamente insaturados se desea designar en la presente invención los dobles enlaces carbono-carbono que bajo la influencia de la irradiación y/o (foto)iniciador pueden sufrir polimerización por radicales. Los grupos etilénicamente insaturados polimerizables se escogen generalmente de grupos (met)acrílicos,

preferentemente grupos acrílicos. En la presente invención, el término “(met)acrílico” se debe entender que incluye tanto los compuestos acrílicos como metacrílicos o sus derivados así como sus mezclas. El poliuretano (A) etilénicamente insaturado, y el (B), respectivamente, son preferentemente (met)acrilados, más preferentemente poliuretanos acrilados.

5 El peso molecular del poliuretano se mide generalmente por cromatografía de permeación de gel (GPC). Se disuelve una pequeña porción de la muestra de poliuretano en un disolvente apropiado tal como tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAC) o dimetilsulfóxido (DMSO) y se inyecta en la columna después de una filtración preliminar. Los componentes de la muestra se eluyen a través de una combinación de columnas usando el disolvente de la fase móvil a un caudal (ml/min) y temperatura específicos. Se usan para calibración
10 estándares de poliestireno de peso molecular conocido y estrecha polidispersidad.

Por poliuretano (A) etilénicamente insaturado de alto peso molecular se entiende generalmente en la presente invención un poliuretano que tiene un peso molecular promedio en peso MW de más de 100000 Dalton, medido por GPC usando DMAC con LiBr 0,02M como disolvente, a un caudal de 0,4 ml/min, conjunto de tres columnas con soporte de poli(alcohol vinílico) de Shodex Asahipak, columnas de 7,5 ID x 300 mm que incluyen tamaños de poro
15 GF-310HQ, GF-510HQ y GF-710HQ, temperatura de la columna de 60°C. Se usa un detector de índice de refracción diferencial a 50°C con una calibración estándar de poliestireno de diez puntos de 580 a 7500000 Dalton (Polymer Laboratories EasiCal Set PS-1) con un ajuste polinómico de tercer orden.

Por poliuretano (B) etilénicamente insaturado de bajo peso molecular se entiende generalmente en la presente invención un poliuretano que tiene un peso molecular promedio en peso como mucho de 100000, como mucho de
20 20000 Dalton, medido por GPC usando THF como disolvente, a un caudal de 1 ml/min, conjunto de tres columnas Mixed D LS de gel de 5µm (copolímero de poliestireno y divinilbenceno) de Polymer Laboratories, columna de 7,5 ID x 300 mm y una temperatura de la columna de 40°C. Se usa un detector de índice de refracción a 40°C con una calibración estándar de poliestireno de once puntos de 162 a 377400 Dalton (Polymer Laboratories EasiCal Set PS-2) con un ajuste polinómico de tercer orden.

25 El peso molecular del poliuretano (B) es generalmente por lo menos 1000, preferentemente por lo menos 2000, más preferentemente por lo menos 7500 Dalton.

El poliuretano (B) usado en la composición según la invención está preferentemente caracterizado por un alto nivel de grupos etilénicamente insaturados polimerizables; el poliuretano (B) generalmente contiene por lo menos 3 meq de grupos etilénicamente insaturados polimerizables por peso total en gramos de poliuretano (B).

30 La cantidad de grupos etilénicamente insaturados se mide usualmente 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 a continuación se disuelve en N-metilpirrolidinona. La muestra se somete a análisis de 1H-RMN para medir la concentración molar de grupos etilénicamente insaturados usando 1,3,5-bromobenceno como estándar interno. La comparación entre el pico asignado a protones aromáticos del estándar interno y los picos asignados a los dobles enlaces etilénicamente insaturados permite calcular la concentración molar de grupos etilénicamente insaturados según la fórmula $(A \times B)/C$ en la que A es la integración de dobles enlaces de 1H proporcionada por la muestra, B es el número de moles del estándar interno en la muestra y C es la integración de 1H proporcionada por el estándar interno. Alternativamente, se puede medir también la cantidad de grupos etilénicamente insaturados por un método de valoración después de la adición de un exceso de dibromuro y de sulfato de piridinio a dichos grupos insaturados (con 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 a continuación con tiosulfato de sodio.

45 Preferentemente el número de grupos insaturados etilénicamente insaturados polimerizables de poliuretano (B) es por lo menos 3,5 meq, más preferentemente por lo menos 5 meq, de grupos polimerizables etilénicamente insaturados por peso total en g de poliuretano (B).

Preferentemente el número de grupos de poliuretano (B) polimerizables etilénicamente insaturados no excede de 10 meq de grupos polimerizables etilénicamente insaturados por peso total en gramos de poliuretano (B).

El poliuretano (A) usado en la composición según la invención generalmente contiene por lo menos 0,5 meq de grupos polimerizables etilénicamente insaturados por peso total en g de poliuretano (A). Preferentemente el número
50 de grupos polimerizables etilénicamente insaturados de poliuretano (A) es por lo menos 1 meq, especialmente por lo menos 1,5 meq de grupos polimerizables etilénicamente insaturados por peso total en g de poliuretano (A). Generalmente, el número de grupos polimerizables etilénicamente insaturados no excede de 5 meq, preferentemente 3 meq, de grupos polimerizables etilénicamente insaturados por peso total en g de poliuretano (A).

55 El poliuretano (A) preferentemente tiene un contenido de gel o parte no soluble en THF a 25°C por lo menos de 50% en peso, más preferentemente por lo menos de 75%. El contenido de gel se determina como sigue: una serie de tres cintas de tamiz de acero inoxidable (12 x 40 mm) provistas de un gancho de suspensión se sumergen en la dispersión de polímero. El tamiz húmedo se seca durante 4 horas a 60°C y a continuación se enfría a temperatura

ambiente. El tamiz revestido seco se humedece en un tubo lleno con tetrahidrofurano (THF) durante 24 h a temperatura ambiente en por lo menos 50 ml del disolvente escogido. El tamiz se retira a continuación del disolvente y se drena durante 15 min, teniendo cuidado de que el polímero hinchado no toque las paredes de tubo. El residuo en el tamiz se seca a continuación durante 2 horas a 120°C en un horno ventilado y se pesa de nuevo para proporcionar el contenido de gel expresado como porcentaje de material insoluble. Se da el valor medio de los tres tamices.

La composición acuosa curable por radiación según la invención presenta preferentemente una temperatura mínima de formación de película como mucho de 40°C, lo más preferentemente como mucho de 20°C. La temperatura mínima de formación de película se mide después de la aplicación de la dispersión de polímero en una barra metálica calentada con un gradiente según el método estándar ISO 2115: 1996.

El poliuretano (A) preferentemente presenta una temperatura mínima de formación de película más alta de 20°C, más preferentemente por lo menos de 50°C, lo más preferentemente por lo menos de 70°C. En general, la temperatura de formación de película no excede de 100°C.

El poliuretano (B) preferentemente presenta una temperatura mínima de formación de película como mucho de 20°C, más preferentemente como mucho de 10°C. En general la temperatura de formación de la película es 0°C.

El poliuretano (A) se obtiene preferentemente por un procedimiento que comprende

- una primera etapa que comprende la reacción de los compuestos (Ai), (Aii), (Aiii) y, opcionalmente el compuesto (Avi) para formar un prepolímero de poliuretano,
- una segunda etapa opcional que comprende la reacción con un agente neutralizante para convertir los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (Aiii) en sales aniónicas,
- una etapa que comprende la dispersión en un medio acuoso del prepolímero de poliuretano obtenido después de la primera o segunda etapa,
- una etapa en la que el prepolímero de poliuretano etilénicamente insaturado se hace reaccionar con por lo menos un extensor (Avii) de cadena que contiene hidrógeno activo.

Este procedimiento se puede llevar a cabo haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de compuesto (Ai) con compuestos (Aii), (Aiii) y opcionalmente (Avi), preferentemente en condiciones sustancialmente anhidras a una temperatura entre 30°C y 130°C, más preferentemente entre 50°C y 100°C, hasta que la reacción entre los grupos isocianato y los grupos reactivos con isocianato es sustancialmente completa. El contenido de isocianato se puede seguir por valoración con una amina. Los reactantes se usan generalmente en proporciones que corresponden a una relación equivalente de grupos isocianato proporcionados por el compuesto (Ai) a grupos reactivos con isocianato proporcionados por los compuestos (Aii), (Aiii) y opcionalmente el compuesto (Avi), de alrededor de 1,1:1 a alrededor de 2:1, preferentemente de alrededor de 1,3:1 a 1,9:1. La reacción se puede facilitar por la adición de 5 a 50%, preferentemente de 15 a 30% en peso de un disolvente para reducir la viscosidad del prepolímero. El disolvente es preferentemente acetona o metiletilcetona. Durante este procedimiento, es común usar catalizadores para acelerar la reacción de los isocianatos hacia hidroxilos y usar inhibidores para prevenir la reacción de los radicales de las insaturaciones reactivas. Es posible en el marco de esta invención usar un procedimiento secuencial durante el que el compuesto (Ai) y/o los compuestos (Aii), (Aiii) y/o (Aiv) se añaden incrementalmente en dos o varias porciones, o con una alimentación continua. La razón de esto es un mejor control de la exotermicidad de la reacción, especialmente cuando no está presente disolvente.

Los compuestos (Aii) y (Aiii) se usan preferentemente en una relación molar (ii):(iii) de 1:1 a 3:1, más preferentemente de 1,5:1 a 2,5:1.

Cuando se usa un compuesto (Avi), los compuestos (Aii), (Aiii) y (Avi) se usan preferentemente en una relación molar [(Aii) + (Aiii)] : (Avi) de 1:1 a 3:1, más preferentemente de 1,5 a 2,5:1. Preferentemente no se usa compuesto (Avi).

En general, el prepolímero obtenido después de la reacción de (Ai), (Aii), y (Aiii) y, opcionalmente (Avi), se dispersa en un medio acuoso añadiendo el prepolímero lentamente a agua o a la inversa añadiendo agua al prepolímero. Usualmente esta dispersión continúa con mezcla a alta velocidad. Usualmente la dispersión requiere la neutralización preliminar de los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (Aiii), tales como los grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico, en sales. Esto se hace generalmente añadiendo un agente neutralizante orgánico o inorgánico, o sus mezclas, al prepolímero o al agua. Los agentes neutralizantes apropiados incluyen aminas terciarias orgánicas volátiles tales como trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina, tributilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilanilina, N-metilmorfolina, N-metilpiperazina, N-metilpirrolidina y N-metilpiperidina y bases inorgánicas no volátiles que comprenden cationes de metal monovalente, preferentemente metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio y aniones tales como hidróxidos, hidruros, carbonatos y bicarbonatos que no permanecen en la dispersión como tales.

ES 2 380 312 T3

La cantidad total de estos agentes de neutralización se puede calcular según la cantidad total de grupos ácido a neutralizar. Generalmente se usa una relación estequiométrica de alrededor de 1:1.

5 La fracción de prepolímero funcional de isocianato se extiende de cadena con el extensor (Avii) de cadena que contiene hidrógeno activo, generalmente en fase acuosa, preferentemente a una temperatura entre 5 y 90°C, más preferentemente de 15 a 30°C y lo más preferentemente de 15 a 20°C. La cantidad total de extensor (Avii) de cadena que contiene hidrógeno activo usado se calcula generalmente según la cantidad de grupos isocianato residuales presentes en el prepolímero de poliuretano. La relación equivalente de grupos isocianato en el prepolímero a grupos de hidrógeno activo en el extensor (Avii) de cadena durante la extensión de la cadena está generalmente en el intervalo de alrededor de 1:0,7 a alrededor de 1:1,3, preferentemente de alrededor de 1:0,9 a 10 alrededor de 1:1 o una base equivalente. Esta relación es más preferentemente 1:1 para obtener un polímero de poliuretano totalmente reaccionado sin grupos isocianato libre residuales.

En general, después de la formación de la dispersión del poliuretano y cuando contiene un disolvente volátil con un punto de ebullición por debajo de 100°C, se retroextrae la dispersión de polímero. Esto se realiza usualmente a presión reducida y a una temperatura entre 20 y 90°C, preferentemente entre 40' y 60°C.

15 El poliuretano (B) se obtiene preferentemente por un procedimiento que comprende

- una primera etapa que comprende la reacción de los compuestos (Bi), (Bii), (Biii) y, opcionalmente el compuesto (Bvi),
- una segunda etapa en la que el prepolímero obtenido después de la primera etapa se hace reaccionar por lo menos con un compuesto (Biv) etilénicamente insaturado que contiene esencialmente un grupo reactivo capaz de reaccionar con un grupo isocianato,
- 20 - una tercera etapa opcional que comprende la reacción con un agente neutralizante para convertir los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (Biii) en sales,
- una cuarta etapa que comprende la dispersión en un medio acuoso del prepolímero de poliuretano obtenido después de la segunda o tercera etapa,
- 25 - una etapa opcional en la que el poliuretano etilénicamente insaturado se hace reaccionar por lo menos con un extensor (Bvii) de cadena que contiene hidrógeno activo.

Este procedimiento se puede llevar a cabo haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de compuesto (Bi) con compuestos (Bii), (Biii) y opcionalmente (Bvii), preferentemente en condiciones sustancialmente anhidras a una temperatura entre 30°C y 130°C, más preferentemente entre 50°C y 100°C, hasta que la reacción entre los grupos isocianato y los grupos reactivos con isocianato es sustancialmente completa. El contenido de isocianato se puede seguir por valoración con una amina. Los reactantes se usan generalmente en proporciones que corresponden a una relación equivalente de grupos isocianato proporcionados por el compuesto (Bi) a grupos reactivos con isocianato proporcionados por los compuestos (Bii), (Biii) y opcionalmente el compuesto (Bvi), de alrededor de 1,05:1 a alrededor de 2:1, preferentemente de alrededor de 1,3:1 a 1,9:1. La reacción se puede facilitar por la adición de disolvente, catalizadores e inhibidores tales como los descritos para poliuretano (A).

35 Los compuestos (Bii) y (Biii) se usan preferentemente en una relación molar (ii):(iii) de 0,5:1 a 1,5:1, más preferentemente de 0,8:1 a 1,2:1.

40 Cuando se usa un compuesto (Bvi), los compuestos (Bii), (Biii) y (Bvi) se usan preferentemente en una relación molar [(Bii) + (Biii)]: (Bvi) de 0,5:1 a 1,5:1, más preferentemente de 0,8:1 a 1,2:1. Preferentemente no se usa compuesto (Bvi).

En la etapa subsecuente, el prepolímero de poliuretano terminado en isocianato se hace reaccionar con compuesto (Bvi), preferentemente en las mismas condiciones que para la etapa previa. Los reactantes se usan generalmente en proporciones que corresponden a una relación equivalente de grupos isocianato proporcionados por el prepolímero obtenido en la primera etapa a grupos reactivos con isocianato proporcionados por el compuesto (Bvi) de alrededor de 2:1 a 1:1, preferentemente de alrededor de 1,7:1 a 1,25:1. El contenido de isocianato se puede seguir por valoración con una amina.

En general, el prepolímero obtenido después de la reacción de (Bi), (Bii), (Biii) y (Biv), y opcionalmente (Bvi), se dispersa en un medio acuoso añadiendo el prepolímero lentamente a agua o a la inversa añadiendo agua al prepolímero. Usualmente esta dispersión continúa con mezcla a alta velocidad. Usualmente la dispersión requiere la neutralización preliminar de los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (Biii) en sales. Esto se hace generalmente tal como se describe para la preparación de poliuretano (A) aquí anteriormente.

50 En general, las cantidades relativas de compuestos (Bi), (Bii), (Biii), y (Biv) y, opcionalmente el compuesto (Bvi) son tales que se usa un exceso estequiométrico de compuesto (Bi) a compuestos (Bii), (Biii), (Biv) y (Bv) de modo que se obtiene una fracción de prepolímero de poliuretano etilénicamente insaturado de isocianato funcional, que es un

- prepolímero que comprende grupos isocianato residuales. Esta fracción de prepolímero funcional de isocianato se puede extender de cadena con el extensor (Bvi) de cadena que contiene hidrógeno activo tal como se describe para la preparación del prepolímero (A). Preferentemente no se usa extensor (Bvi) de cadena. Si no se usa extensor de cadena, los grupos isocianato residual usualmente reaccionan con agua durante la etapa de dispersión, formando generalmente una amina que se puede hacer reaccionar adicionalmente y proporcionar extensión de la cadena.
- En general, después de la formación de la dispersión del prepolímero y cuando contiene un disolvente volátil con un punto de ebullición por debajo de 100°C, se retroextrae la dispersión de polímero. Esto se hace usualmente a presión reducida a una temperatura entre 20 y 90°C, preferentemente entre 40 y 60°C.
- Por compuestos de poliisocianato (Ai) y (Bi) se desea designar compuestos orgánicos que comprenden por lo menos dos grupos isocianato. El compuesto de poliisocianato usualmente comprende no más de tres grupos isocianato. EL compuesto de poliisocianato es lo más preferentemente un diisocianato.
- El compuesto de poliisocianato se selecciona generalmente de poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos o sus combinaciones. Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos son 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1,1'-metileno-bis[4-isocianatociclohexano] (H12MDI), 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI). Los poliisocianatos alifáticos que contienen más de dos grupos isocianato son, por ejemplo, los derivados de los diisocianatos anteriormente mencionados como biuret y trímero de 1,6-diisocianatohexano.
- Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos son 1,4-diisocianatobenceno (BDI), 2,4-diisocianatotolueno (TDI), 1,1'-metileno-bis[4-isocianatobenceno], (MDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilsilileno (TMXDI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianato de tolidina (TODI) y diisocianato de p-fenileno (PPDI). El poliisocianato se selecciona preferentemente de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos. Es especialmente preferido 1,1'-metileno-bis[4-isocianatociclohexano]. En la composición según la invención, los compuestos de poliisocianato (Ai) y (Bi) pueden ser iguales o diferentes.
- La cantidad de compuesto de poliisocianato (Ai) usado para la síntesis del poliuretano (A) está generalmente en el intervalo de 10 a 60% en peso del poliuretano.
- (A), preferentemente de 30 a 60% en peso y más preferentemente de 40 a 50% en peso. La cantidad de compuesto (Bi) de poliisocianato usado para la síntesis del poliuretano
- (B) está generalmente en el intervalo de 10 a 60% en peso del poliuretano (B), preferentemente de 10 a 40% en peso y más preferentemente de 20 a 30% en peso.
- Por compuestos (Aii) y (Bii) etilénicamente insaturados que contienen por lo menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato se desea designar en la presente invención compuestos que comprenden por lo menos una función insaturada tal como grupo (met)acrílico y por lo menos dos funciones nucleófilas capaces de reaccionar con isocianato, preferentemente funciones hidroxilo.
- Son preferidos compuestos de (met)acrilolil-dihidroxi y compuestos poli(met)acrilolil dihidroxi. Son preferidos los compuestos que comprenden dos funciones hidroxilo y por lo menos dos funciones (met)acrilato. Son particularmente preferidos los acrilatos.
- Son compuestos particularmente preferidos los obtenidos de la reacción de compuestos de diglicidilo con ácido (met)acrílico.
- Se pueden usar compuestos de diglicidilo alifáticos derivados de alfa- y omega-dialcoholes que tienen de 4 a 12 átomos de carbono o de polioxialquilenodiolos, especialmente polietilenglicol, polipropilenglicol o sus mezclas que contienen grupos oxialquileno. Se da preferencia, por ejemplo, a 1,4-butanodiol-diglicidil-éter, 1,6-hexanodiol-diglicidil-éter, ciclohexanodimetanol-diglicidil-éter, polietilenglicol-diglicidil-éter, polipropilenglicol-diglicidil-éter, y bisfenol A hidrogenado-diglicidil-éter y bisfenol F-diglicidil-éter y sus equivalentes etoxilados y/o propoxilados. También es posible emplear ésteres de diglicidilo, tales como hexahidroftalato de diglicidilo.
- Son preferidos los compuestos de diglicidilo aromáticos derivados de bisfenol A y bisfenol F. Son particularmente preferidos los compuestos de bisfenol A-diglicidil-éter, bisfenol F-diglicidil-éter y sus equivalentes etoxilados y/o propoxilados. También es posible emplear ésteres de diglicidilo, tales como ftalato de diglicidilo, N,N-diglicidilaniлина, N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina. Es especialmente preferido el éster de diacrilato de bisfenol A-diglicidil-éter.
- También se pueden usar compuestos obtenidos de la esterificación parcial de polialcoholes polihidroxilados alifáticos o aromáticos con ácido (met)acrílico y que tienen una funcionalidad hidroxilo media residual de por lo menos 2,0 en la molécula. En este contexto, también es posible usar los productos de reacción de tales polialcoholes con óxido de etileno y/o óxido de propileno o sus mezclas, o productos de reacción de tales polialcoholes con lactonas, que se añaden a estos polialcoholes en una reacción de apertura del anillo. Los ejemplos de lactonas apropiadas son γ -butirolactona y, en particular, δ -valerolactona y ϵ -caprolactona. Son preferidos aquellos polialcoholes alcoxilados que no tienen más de dos grupos alcoxi por funcionalidad hidroxilo y polialcoholes modificados con ϵ -caprolactona.

En la composición según la invención, los compuestos (Aii) y (Bii) pueden ser iguales o diferentes.

La cantidad de compuesto (Aii) generalmente es de 5 a 50% en peso del poliuretano (A), preferentemente de 20 a 40% en peso.

5 La cantidad de compuesto (Bii) generalmente es de 5 a 30% en peso del poliuretano (B), preferentemente de 10 a 20% en peso.

Los compuestos hidrófilos (Aiii) y (Biii) se seleccionan generalmente de polialcoholes que comprenden un grupo funcional que puede exhibir una naturaleza hidrófila iónica o no-iónica. Preferentemente es un polialcohol que contiene uno o más grupos de sal aniónica, tal como un carboxilato y grupos sal sulfonato o grupos ácido el que se pueden convertir en un grupo sal aniónica, tal como ácido carboxílico o grupos ácido sulfónico. Son preferidos los ácidos hidroxicarboxílicos representados por la fórmula general $(HO)_xR(COOH)_y$, en la que R representa un resto hidrocarbonado lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y x e y son independientemente números enteros de 1 a 3. Los 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 los que $x=2$ e $y=1$ en la fórmula general anterior, tal como por ejemplo, ácido 2,2-dimetilolpropiónico y ácido 2,2-dimetilolbutanoico.

15 En la composición según la invención, los compuestos (Aiii) y (Biii) pueden ser iguales o diferentes.

La cantidad de compuesto hidrófilico A(iii) es de 1 a 20% en peso del poliuretano (A), preferentemente de 3 a 10% en peso.

La cantidad de compuesto hidrófilico B(iii) es de 1 a 20% en peso del poliuretano (B), preferentemente de 3 a 10% en peso.

20 Por compuesto (Biv) etilénicamente insaturado que contiene esencialmente un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato se desea designar en la presente invención compuestos que comprenden por lo menos una función insaturada tal como grupo (met)acrílico y una función nucleófila capaz de reaccionar con isocianato, preferentemente un grupo hidroxilo. Son preferidos los compuestos de (met)acrilato monohidroxilado, más particularmente los compuestos de poli(met)acrilato monohidroxilado. Los acrilatos son particularmente preferidos.

25 Los compuestos útiles (Bvi) incluyen los productos de esterificación de polialcoholes alifáticos y aromáticos con ácido (met)acrílico que tiene una funcionalidad hidroxilo media residual de alrededor de 1. Los productos de esterificación parcial de ácido (met)acrílico con polialcoholes tri-, tetra-, penta- o hexa-hídricos o sus mezclas son preferidos. En este contexto, también es posible usar productos de reacción de tales polialcoholes con óxido de etileno y/u óxido de propileno o sus mezclas, o productos de reacción de tales polialcoholes con lactonas, que se añaden a estos polialcoholes en una reacción de apertura de anillo. Los ejemplos de lactonas apropiadas son γ -butirolactona y, en particular δ -valerolactona y ϵ -caprolactona. Estos polialcoholes modificados o sin modificar están parcialmente esterificados con ácido acrílico, ácido metacrílico o sus mezclas hasta que se llega a la funcionalidad hidroxilo residual deseada. Alternativamente, estos productos se pueden obtener por transesterificación de los polialcoholes con ésteres (met)acrílicos. Los compuestos apropiados son los ésteres (met)acrílicos con polialcoholes lineales o ramificados en los que por lo menos una funcionalidad hidroxilo permanece libre, como hidroxialquil(met)acrilatos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo. Las moléculas preferidas en esta categoría son (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo. Son particularmente preferidos los compuestos que comprenden por lo menos dos funciones (met)acrílicas tales como diacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritrol, triacrilato de ditrimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritrol y sus equivalentes (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados.

40 La cantidad de compuesto (Biv) es generalmente de 10 a 70% en peso del poliuretano (B), preferentemente de 40 a 60% en peso.

Los polialcoholes (Avi) y (Bvi) opcionalmente usados en la preparación de los poliuretanos (A) y (B) pueden ser polialcoholes de alto peso molecular que tienen un peso molecular promedio numérico de por lo menos 400, o polialcoholes de bajo peso molecular que tiene un peso molecular más bajo de 400 o cualquier combinación o sus mezclas. Los polialcoholes de alto peso molecular preferentemente tienen un peso molecular promedio numérico que no excede de 5000, más preferentemente no excede de 1000.

50 Los ejemplos de polialcoholes de bajo peso molecular son etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 2-etil-1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, glicerol, pentaeritrol y di-pentaeritrol.

Los ejemplos de polialcoholes de alto peso molecular son poliésterpolialcoholes, poliéterpolialcoholes, policarbonatopolialcoholes y poli(acrilato)polialcoholes, así como sus combinaciones. Son particularmente preferidos los poliésterpolialcoholes, especialmente aquellos hechos de la policondensación de neopentilglicol y ácido adípico y/o ácido isoftálico.

- 5 Cuando se usa, la cantidad total de polialcohol (A_{vi}) en el poliuretano (A) es usualmente de 5 a 30% en peso del poliuretano (A), preferentemente de 10 a 20% en peso. Cuando se usa, la cantidad total de polialcohol (B_{vi}) en el poliuretano (B) es usualmente de 5 a 30% en peso del poliuretano (B), preferentemente de 5 a 10% en peso. El extensor de cadena (A_{vii}) que contiene hidrógeno activo preferentemente comprende uno o más grupos amino
- 10 activos capaces de efectuar una extensión de la cadena de los restantes grupos finales isocianato del prepolímero. El extensor de cadena es preferentemente una poliamina, más preferentemente una poliamina o hidracina alifática, alicíclica, aromática o heterocíclica primaria o secundaria soluble en agua, que tiene hasta 60, preferentemente hasta 12 átomos de carbono. La poliamina usada tiene preferentemente una funcionalidad media de 2 a 4, más preferentemente de 2 a 3. Los ejemplos de tales extensores de cadena (A_{vi}) útiles aquí comprenden hidracina, 1,2-etilendiamina, 1,4-butanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, piperazina, isoforonodiamina, metaxilendiamina, polietilenaminas, polioxitilenaminas y polioxiopropilenaminas (por ejemplo, Jeffamines de TEXACO), así como sus mezclas.
- 15 La cantidad de compuesto (A_{vii}) generalmente es de 5 a 20% en peso del poliuretano (A), preferentemente de 5 a 10% en peso.
- Si se usa, el extensor (B_{vii}) de cadena que contiene hidrógeno activo se puede seleccionar de los descritos para el compuesto (A_{vii}). Si se usa, la cantidad de compuesto (B_{vii}) generalmente es de 1 a 10% en peso del poliuretano (B), preferentemente de 1 a 5% en peso.
- 20 Las composiciones según la invención generalmente comprenden de 10 a 90% en peso de poliuretano (A) por peso total de poliuretano (A) y poliuretano (B). Las composiciones generalmente comprenden de 30 a 70%, más preferentemente de 40 a 60% en peso de poliuretano (A) por peso total de poliuretano (A) y poliuretano (B).
- Las composiciones según la invención generalmente comprenden de 10 a 90%, preferentemente de 30 a 70%, más preferentemente de 40 a 60% en peso de poliuretano (B) por peso total de poliuretano (A) y poliuretano (B).
- 25 Las composiciones según la invención se pueden preparar de cualquier modo apropiado. Por ejemplo, se pueden preparar añadiendo poliuretano (A), preferentemente en forma de composición acuosa, a una composición acuosa que comprende poliuretano (B) o viceversa. Esta adición se hace preferentemente con mezcla a baja velocidad. Alternativamente, las composiciones se pueden preparar in situ mezclando prepolímero (A) y/o prepolímero (B) de poliuretano antes de la neutralización, extensión de la cadena y/o dispersión en agua.
- 30 La composición según la invención puede comprender un o más compuestos (C) etilénicamente insaturados diferentes de los poliuretanos (A) y (B), esto es, un compuesto que comprende por lo menos una función insaturada tal como un grupo acrílico, metacrílico o alílico, más particularmente un compuesto que contiene (poli)(met)acrilolilo. Son preferidos los acrilatos.
- El compuesto (C) etilénicamente insaturado se puede seleccionar de los compuestos etilénicamente insaturados (B_{ii}) y (B_{iv}) como se describe aquí anteriormente o puede ser un compuesto etilénicamente insaturado no que comprende funcionalidad que sea capaz de reaccionar con un grupo isocianato.
- 35 El compuesto (C) se selecciona preferentemente de compuestos etilénicamente insaturados que no comprenden funcionalidad que sea capaz de reaccionar con un grupo isocianato. Los polialcoholes polihidroxilados alifáticos o aromáticos que se han esterificado totalmente con ácido (met)acrílico y no contienen sustancialmente ninguna funcionalidad hidroxilo en la molécula son particularmente preferidos. Son apropiados los productos de esterificación de ácido (met)acrílico con polialcoholes tri-, tetra-, penta- y/o hexa-hidroxilados y sus mezclas. En este contexto,
- 40 también es posible usar productos de reacción de tales polialcoholes con óxido de etileno y/o óxido de propileno o sus mezclas, o productos de reacción de tales polialcoholes con lactonas, que se añaden a estos polialcoholes en una reacción de apertura del anillo. Los ejemplos de lactonas apropiadas son γ -butirolactona y, en particular δ -valerolactona y ϵ -caprolactona. Los compuestos empleados con preferencia son polialcoholes alcoxilados que no tienen más de dos grupos alcoxi por funcionalidad hidroxilo, y polialcoholes modificados con ϵ -caprolactona. Estos polialcoholes modificados o sin modificar preferentemente están totalmente esterificados con ácido acrílico, ácido metacrílico o sus mezclas hasta que queda baja funcionalidad hidroxilo residual. Los ejemplos de compuestos poliinsaturados de esta categoría son triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de glicerol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, hexaacrilato de di-pentaeritritol y sus equivalentes (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados, así como sus mezclas.
- 45 También es posible usar cualquier compuesto de la categoría de uretano(met)acrilatos, epoxi(met)acrilatos, poliéster(met)acrilatos y (met)acril(met)acrilato o sus mezclas.
- 50 Cuando se usa, la cantidad de compuesto (C) etilénicamente insaturado está generalmente entre 1 y 50% en peso, preferentemente entre 5 y 50% en peso y más preferentemente entre 10 y 30% en peso, con relación a la cantidad total de poliuretano (A) y poliuretano (B).
- 55 La adición del compuesto (C) etilénicamente insaturado se puede hacer después de la preparación de los poliuretanos (A) y/o (B) o se puede hacer durante la síntesis de uno o ambos de estos poliuretanos (A) y (B).

La composición según la presente invención puede comprender también uno o más disolventes (D) de coalescencia, esto es, un disolvente de alto punto de ebullición capaz de servir como ayuda de coalescencia durante la formación de la película de la composición. Los disolventes de coalescencia útiles incluyen disolventes oxigenados, seleccionados preferentemente de (i) ésteres de alquilo o arilo parcial o totalmente reaccionados de ácidos policarboxílicos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, (ii) ésteres de alquilo o arilo parcial o totalmente reaccionados de poliglicoles aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, (iii) éteres de alquilo o arilo parcial o totalmente reaccionados de poliglicoles aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, (iv) ésteres de alquilo o arilo parcial o totalmente reaccionados y éteres de mezclas de poliglicol-carboxilatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, (v) los carbonatos cíclicos puros y los alquil- y aril-substituidos, (vi) los éteres cíclicos puros y los alquil- y aril-substituidos, (vii) los ésteres cíclicos puros y los alquil- y aril-substituidos. (viii) los anhídridos cíclicos puros y los alquil- y aril-substituidos. Los disolventes de coalescencia que son apropiados para ser usados en el marco de nuestra invención incluyen no limitativamente los ésteres de dimetilo o ésteres de diisobutilo de ácidos adípico, glutárico, succínico o ftálico y sus mezclas, el etil-3-etoxipropionato (Ektapro EEP, Eastman), el 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodioldiisobutirato (kodaflax TXB1, Eastman), carbonato de etileno y carbonato de propileno, diacetato de propilenglicol (DOWANOLPGDA), dipropilenglicol-dimetil-éter (PROGLYDE DMM). Los disolventes de coalescencia se pueden usar en una cantidad de 5 a 50% en peso, preferentemente de 10 a 25% en peso, expresado en base al polímero seco, para asegurar la buena formación de película y la dureza rápida. Las composiciones según la presente invención preferentemente no contienen un disolvente de coalescencia.

La composición y el procedimiento según la presente invención son ventajosos porque son capaces de proporcionar dispersiones con bajo contenido orgánico volátil (VOC), un alto contenido de sólidos, una baja viscosidad, un bajo tamaño de partícula, una excelente estabilidad y una baja temperatura de formación de película.

Las dispersiones acuosas de la invención generalmente tienen un contenido total de sólidos de alrededor de 30 a 60% en peso, preferentemente de alrededor de 35 a 40% en peso; una viscosidad medida a 25°C de 20 a 20000 mPa.s, preferentemente de 50 a 500 mPa.s, un valor de pH de 6 a 11, preferentemente de 7 a 8,5, un tamaño medio de partícula de alrededor de 10 a 300 nm, preferentemente de 50 a 100 nm. La temperatura mínima de formación de película preferentemente varía de 0 a 40°C, más preferentemente de 10 a 20°C.

La composición según la presente invención es capaz de proporcionar revestimientos que no tienen pegajosidad antes del curado por radiación.

Las composiciones curables por radiación según la presente invención se curan preferentemente por irradiación ultravioleta en presencia de un fotoiniciador. Se pueden curar también por irradiación con haces de electrones, permitiendo el uso de composiciones libres de fotoiniciador.

Las composiciones curables por radiación según la presente invención se pueden someter también a reacciones de reticulación adicional debido a la presencia de funciones reactivas presentes en el poliuretano (A), el poliuretano (B) y/o compuestos externos, incluyendo oligómeros y polímeros. Las funciones reactivas apropiadas incluyen grupos isocianato, isocianato bloqueado, aziridina, carbodiimida, alcoxisilano, acetoacetoxi, carbonilo y epoxi. Los reticuladores externos apropiados son poliisocianatos (bloqueados), poliaziridinas, policarbodiimidias, sales metálicas como carbonato de circonio y amonio, poliepóxidos y polialcoxisilanos.

Las composiciones según la invención proporcionan rendimientos de curado profundo en el volumen de un revestimiento pigmentado en el que la luz UV no puede penetrar fácilmente.

Las composiciones según la invención proporcionan un curado extremadamente rápido.

Las composiciones según la invención muestran una más alta reactividad permitiendo más alta velocidad lineal o curado de menor energía irradiativa y productividad incrementada.

Las composiciones según la invención permiten obtener revestimientos, especialmente revestimientos pigmentados, que después del curado por radiación muestran una excelente resistencia química contra el agua, disolventes y manchas, una superior resistencia mecánica contra el rayado y abrasión, siendo aún relativamente flexibles a temperatura baja o temperatura ambiente. Estos revestimientos exhiben también una buena adhesión sobre sustratos porosos o no porosos.

Los revestimientos obtenidos de las composiciones según la invención dan como resultado propiedades mecánicas (más duros y más blandos) y polaridad del polímero (más hidrófilo o hidrófobo) que permiten cubrir muchas áreas de aplicación diferentes, por ejemplo, revestimientos para madera, plástico, vidrio, metal y hormigón. Las composiciones según la invención son apropiadas para fabricar tintas y barnices sobreimpresión, así como revestimientos. Son especialmente apropiados para hacer revestimientos, más particularmente revestimientos pigmentados de color, especialmente revestimientos para muebles de madera.

La presente invención por lo tanto se refiere también al uso de las composiciones para fabricar tintas, barnices o revestimientos o a procedimientos para fabricar tintas, barnices o revestimientos en los que se usa una composición como se describe aquí. La presente invención se refiere también a un procedimiento para preparar un artículo revestido que comprende una etapa en la que el artículo se reviste con una composición curable por radiación según

la invención. En este procedimiento se pueden añadir reticuladores externos adicionales, tales como poliisocianatos (bloqueados), poliaziridinas, policarbodiimidias, sales metálicas como carbonato de amonio y circonio, poliepóxidos y polialcoxisilanos, a la composición curable por radiación según la invención como se describe anteriormente.

5 En particular, están particularmente dentro del marco de la invención objetos tridimensionales en los que algunas partes podrían ser menos radiadas o incluso no radiadas.

Los ejemplos a continuación ilustran la invención sin limitarla. Poliuretano A1: Un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador magnético, un termopar, un condensador de vapor y un embudo de adición se cargó con 617,0 g de 1,1'-metileno-bis(4-isocianatociclohexano) (H12MDI), 459,6 g del aducto de ácido acrílico de bisfenol A-diglicidil-éter (BPAAA), 48,5 g de ácido dimetilolpropiónico (DMPA), 0,4 g de 4-metoxifenol (MEHQ), 0,4 g de 2,6-di-t-butil-4-metoxifenol (BHT), 0,2 g de laurato de dibutilestaño (DBTL) y 375 g de acetona. La mezcla de reacción se calentó a 60°C con agitación y se mantuvo a reflujo hasta que el contenido de isocianato llegó a un valor de 1,39 meq/g. Esta mezcla se enfrió a continuación hasta 50°C y se añadieron con agitación 32,9 g de trietilamina TEA (0,9 eq). La mezcla resultante se añadió a continuación lentamente a 2334 g de agua a temperatura ambiente con agitación a alta velocidad hasta que se obtuvo una dispersión estable. Inmediatamente después, se añadieron incrementalmente 128,7 g de meta-xililenodiamina (MXDA) a la dispersión con enfriamiento con agua de modo que la temperatura no pasase de 25°C. La acetona se separó por retroextracción a vacío a una temperatura de 50°C hasta que su nivel estuviera por debajo de 0,15%. La dispersión polimérica se enfrió a continuación por debajo de 30°C y se ajustó su contenido de sólidos hasta 35% añadiendo agua. El producto final se filtró sobre un tamiz de 100 µ. Las características de la dispersión se indican en la Tabla 3 aquí a continuación. El contenido de sólidos se midió por un método gravimétrico durante 2 h a 120°C. La viscosidad de la dispersión se midió a 25°C con un viscosímetro Brookfield usando varilla N° 1 a 50 rpm. El tamaño medio de partícula de la dispersión acuosa de polímero se midió por dispersión de luz láser usando un analizador de partículas Malvern Autosizer. El contenido de partículas de la dispersión, esto es, la cantidad de residuo de la dispersión de polímero filtrada en el tamiz de 50 µ, se midió por gravimetría. La temperatura mínima de formación de película (MFFT) de la dispersión medida en una placa metálica calentada con gradiente automático como se describe aquí a continuación. El MW se midió por GPC como se describe aquí.

La estabilidad coloidal se evaluó observando la decantación y/o separación de fases en una muestra de 50 g colocada en un horno a 60°C durante un número de días registrado. La dispersión contenía menos de 100 mg/l de partículas y mostró estabilidad a 60°C durante más de 10 días.

30 Las otras características de la dispersión se describen en la Tabla 3 aquí a continuación.

Poliuretano B1: Un reactor tal como se describe aquí anteriormente se cargó con 526,0 g de H12MDI, 270,5 g de BPAAA, 93,3 g de DMPA, 0,5 g de MEHQ, 0,5 g de BHT, 0,2 g de DBTL y 652 g de acetona. La mezcla de reacción se calentó a 60°C con agitación y se mantuvo a reflujo hasta que el contenido de isocianato llegó a un valor de 1,18 meq/g. Se añadieron 1068,5 g de una mezcla de reacción de tetraacrilato de dipentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol (DPHA) que tiene un número de hidroxilos de 138 mg de KOH/g lentamente al reactor y se mantuvieron a reflujo hasta que el contenido de isocianato llegó a un valor de 0,11 meq/g. Esta mezcla se enfrió a continuación hasta 50°C y se añadieron 70,3 g de trietilamina (1 eq) con agitación. La mezcla resultante se añadió a continuación lentamente a 3638 g de agua a temperatura ambiente con agitación a alta velocidad hasta que se obtuvo una dispersión estable. La acetona se retiró por retroextracción a vacío a una temperatura de 50°C hasta que su nivel estuvo por debajo de 0,15%. La dispersión de polímero se enfrió a continuación por debajo de 30°C y su contenido de sólidos se ajustó hasta 35% añadiendo agua. El producto final se filtró sobre un tamiz de 100 µ.

La dispersión contenía menos de 100 mg/l de partículas y era estable a 60°C durante más de 10 días.

Las otras características de la dispersión se indican en la Tabla 3 aquí a continuación.

45 Los poliuretanos de A2 a A7 y de B2 a B4, respectivamente, se obtuvieron como se describe aquí a continuación para, respectivamente, A1 y B1 excepto que se usaron las cantidades y naturaleza de los diferentes reactantes como se describe en las tablas 1 y 2.

Los poliuretanos de A2 a A7 y B2, contenían un polialcohol adicional (PAINPG). Este polialcohol se añadió junto con BPAAA. El PAING es un poliéster polialcohol que tiene un peso molecular medio de alrededor de 635 y se obtuvo de la policondensación de una mezcla 1:1 de ácido adípico e isoftálico con neopentilglicol.

En los polímeros A7 y B4, H12MDI se reemplazó con IPDI.

En el polímero A3, se añadieron 148,9 g de acrilato de uretano alifático EBECRYL®1290 al prepolímero antes de su neutralización y dispersión en agua.

55 Todas las dispersiones contenían menos de 100 mg/l de partículas y tenían una estabilidad a 60°C durante más de 10 días. Las otras propiedades de estos poliuretanos se describen en la Tabla 3.

Tabla 1

Polímero	H12MDI (g)	BPAAA (g)	DMPA (g)	TEA (g)	PAINPG (g)	MXDA (g)
A2	369,1	212,0	29,9	20,3	138,8	65,0
A3	300,3	160,8	29,0	20,7	105,3	56,9
A4	393,9	197,0	30,1	20,2	129,0	77,8
A5	341,6	228,8	29,6	20,2	149,8	47,0
A6	385,7	333,0	31,3	21,3	-	71,2
A7	IPDI 155,6	136,8	17,4	11,8	-	35,2

Tabla 2

Polímero	H12MDI (g)	BYAAA (g)	DMPA (g)	TEA (g)	DPHA (g)	PAINPG (g)
B2	281,4	132,8	41,7	31,6	631,8	55,1
B3	395,8	245,7	58,5	44,4	730,0	-
B4	IPDI 80,9	59,3	14,1	10,6	191,9	-

5

Tabla 3

Poliuretano	Sólidos (%)	Viscosidad (mPa.s)	pH	Tamaño de partícula (nm)	MFFT (°C)	MW* (Dalton)
A1	35	38	8,2	82	90	656000
A2	35	38	8,2	81	73	320000
A3	35	27	8,1	126	58	240000
A4	35	34	8,1	78	82	319000
A5	34,5	38	8,3	72	62	195000
A6	34,5	24	7,7	111	78	227000
A7	35	28	8,2	116	80	2340000
B1	35,6	45	8	55	3	16000(Mn:2500)
B2	35	50	7,5	80	0	
B3	35	28	7,5	76	5	15000 (Mn:2300)
B4	35	46	7,3	118	0	14000 (Mn:2200)

*MW: los poliuretanos de alto peso molecular A1 a A7 se han medido por GPC en DMAC a 60°C – los poliuretanos de bajo peso molecular de B1 a B4 se han medido por GPC en THF a 40°C.

Ejemplo 1

10 Un reactor equipado con un agitador mecánico se cargó con 400 g de la dispersión de poliuretano A1 como se describe aquí anteriormente a temperatura ambiente y se añadieron lentamente 600 g de la dispersión de poliuretano B1 como se describe aquí anteriormente a baja velocidad hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. La MFFT de esta mezcla era 6°C.

La composición se formuló a continuación con 1,5% de una mezcla de fotoiniciador (1% de ADDITOL® bcpk + 0,5% de IRGACURE® DW819) y 15% de una pasta de pigmento naranja industrial usada para aplicaciones de muebles

ES 2 380 312 T3

(contenido de sólidos de 70%, viscosidad de 1000 mPa.s y que comprende una mezcla de pigmentos amarillo y naranja, pigmentos de dióxido de titanio y estabilizantes). La viscosidad de la composición formulada se ajustó entre 1000 y 1500 mPa.s usando alrededor de 1,5% en peso de una disolución espesante (mezcla 1:1 de ADDITOL® VXW 6360 y agua).

- 5 La composición formulada se aplicó con un grosor en húmedo de 120 μ usando una barra de Mayer o una pistola de pulverización sobre paneles de MDF laminados con melanina blanca y se secó en un horno a 40°C durante 20 minutos. El curado por radiación se realizó usando una luz ultravioleta de galio de 120 W/cm y una luz ultravioleta de mercurio de 120 W/cm a una velocidad de la cinta transportadora de 5 metros por minuto. Los paneles se evaluaron para ver la resistencia al rayado (usando el ensayo del clavo, ensayo de Hamberger Hobel, ensayo de dureza del lápiz) y la resistencia al manchado (usando un marcador negro y manchas de café) tal como se especifica aquí a continuación.

- 15 Resistencia al rayado con un clavo: El ensayo se realiza a temperatura ambiente rayando el revestimiento con el clavo 2 minutos después del curado con UV (aún caliente) y después de 1 hora (temperatura ambiente). Los resultados se evalúan visualmente y se registran en una escala de 1-5: 5= sin rayado; 4 = rayado muy ligero; 3 = rayado moderado; 2= rayado fuerte; 1 = rayado muy fuerte. Se espera que un valor alto (5) proporcione la mejor protección contra cualquier deterioro en el almacén o en el hogar.

Ensayo de Hamberger Hobel (HH): El ensayo se realiza a temperatura ambiente rayando el revestimiento con el equipo del ensayo de Hamberger Hobel después de 1 hora y 1 día (temperatura ambiente). El resultado se expresa en Newton. Se espera que un alto nivel proporcione la mejor protección contra cualquier deterioro doméstico.

- 20 Dureza de lápiz: El ensayo se realiza después de 1 hora 1 día a temperatura ambiente rayando el revestimiento con lápices afilados de dureza creciente usando una pieza específica de metal que define el ángulo y la presión aplicada. El resultado es la dureza de lápiz anterior en el que el revestimiento es claramente dañado en su volumen. Se usa la escala de dureza que va desde blando a duro: 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H, 8H, 9H. Se espera que una alta dureza proporcione la mejor protección contra cualquier deterioro en el almacén o en el hogar.

- 25 Resistencia al manchado de marcador negro: La resistencia se evalúa alrededor de 24 horas después del curado del revestimiento. Se hace una mancha con el marcador negro (del tipo de alcohol, Artline TM) y se lava después de 5 minutos a temperatura ambiente usando un tisú saturado con isopropanol. Los resultados se valoran visualmente y se registran en una escala 1-5; 5 = sin mancha; 4 = mancha muy ligera; 3 = mancha moderada; 2 = mancha fuerte; 1 = mancha muy fuerte: Se espera un valor alto (5) para proporcionar la mejor protección contra cualquier vertido de producto doméstico. Resistencia a manchas de café: La resistencia se evalúa después de 24 horas del curado del revestimiento. Se prepara una disolución de Nescafé™ al 4% en agua a 98°C y se enfría a temperatura ambiente. Un filtro de microfibras de vidrio saturado con café se pone sobre el revestimiento durante 16 horas y a continuación la mancha se lava con agua. Los resultados se valoran visualmente y se registran en una escala doble 1-5; 5 = sin mancha; 4 = mancha muy ligera; 3 = mancha moderada; 2 = mancha fuerte; 1 = mancha muy fuerte; y 5 = sin deterioro; 4 = deterioro muy ligero; 3 = deterioro moderado; 2 = deterioro fuerte; 1 = deterioro muy fuerte. Se espera un alto valor (5) para proporcionar la mejor protección contra cualquier vertido de producto doméstico.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.

Ejemplos 2 a 8:

- 40 Se reprodujo el ejemplo 1 excepto que se usaron las composiciones que se describen en la Tabla 4 con los poliuretanos obtenidos como se describe en las Tablas 2 y 3.

Tabla 4

Ejemplo	Poliuretano A	Cantidad	Poliuretano B	Cantidad	MFFT
2	A2	400 g	B2	600 g	5°C
3	A2	400 g	B3	600 g	7°C
4	A3	600 g	B2	400 g	8°C
5	A4	400 g	B3	600 g	11°C
6	A5	400 g	B3	600 g	16°C
7	A6	400 g	B3	600 g	8°C
8	A7	400 g	B4	600 g	1°C

Ejemplos Comparativos 9R y 10R:

Se reprodujo el Ejemplo 1 excepto que se usó solo la dispersión de poliuretano A2, respectivamente B2, en lugar de la composición que comprende poliuretano tanto A1 como B1.

Los resultados se presentan en la Tabla 5.

5 Ejemplos 11 a 18 y Ejemplos Comparativos 19R y 20R:

Se reprodujeron los Ejemplos 1 a 8 y Ejemplos Comparativos 9R y 10R excepto que se usaron las composiciones en combinación con un poliisocianato Bayhydur® 3100 al 5%. La combinación tenía una duración en recipiente de un máximo de 8 horas.

Los resultados se presentan en la Tabla 5.

10 Tabla 5

	Clavo 2' (1-5)	Clavo 1h (1-5)	HH 1h (N)	HH 7d (N)	Lápiz 1 h	Lápiz 7d	Mancha negra (1-5)	Mancha de café (1-5)
1	3,5	5	5	6	H	2H	4,5	5/4
2	2	3	4	5	B	F	3	3
3	2	4	5	10	B	H	4	5/3
4	2	3	4	5	B	F	3	3
5	2	4	5	6	HB	H	3,5	4
6	2,5	4	5	6	HB	H	4	5/5
7	2	5	6	6,5	F	H	4	5/3
8	3	5	5	5	F	2H	5	5/4
9R	1	*	*	*	*	*	3	*
10R	1	4	5	6	<B	F	5	5/4
11	4	5	6	10	2H	3H	5	5/5
12	3	5	4	7	B	F	5	5
13	3	5	6	10	F	2H	5	5/4
14	3,5	5	4	8,5	B	F	4,5	5
15	3	5	7,5	9	HB	H	5	5/5
16	3,5	5	6,5	10	H	2H	5	5/4
17	4	5	12,5	14	2H	3H	5	5/5
18	4,5	5	7	11	2H	3H	5	5/4
19R	3	*	*	*	*	*	3,5	*
20R	1	5	5	6	HB	F	5	5/4

*Las propiedades no se midieron adicionalmente (la MFFT era muy alta; se requeriría la incorporación de alta cantidad de agente de coalescencia para obtener una película apropiada)

La comparación de los Ejemplos 1 a 8 y 11 a 18 con el Ejemplo Comparativo 9R, 10R, 19R y 20R muestra los mejores rendimientos de los revestimientos obtenidos con las composiciones según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa curable por radiación, que comprende
- 5 - por lo menos un poliuretano (A) etilénicamente insaturado de alto peso molecular obtenido de la reacción de por lo menos un compuesto (Ai) de poliisocianato, por lo menos un compuesto (Aii) etilénicamente insaturado que contiene por lo menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato, por lo menos un compuesto (Aiii) hidrófilo que contiene por lo menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato y que es capaz de hacer el prepolímero de poliuretano dispersable en medio acuoso directamente o después de la reacción con un agente neutralizante para proporcionar una sal, por lo menos
- 10 un extensor (Avii) de cadena que contiene hidrógeno activo capaz de reaccionar con grupos isocianato y proporcionar la extensión de la cadena, y, opcionalmente uno o más polialcoholes (Avi);
- por lo menos un poliuretano (B) etilénicamente insaturado de bajo peso molecular, diferente del poliuretano (A), obtenido de la reacción de por lo menos un compuesto (Bi) de poliisocianato, por lo menos un compuesto (Bii) etilénicamente insaturado que contiene por lo menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato, por lo menos un compuesto (Biii) hidrófilo que contiene por lo menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato, y que es capaz de hacer el prepolímero de poliuretano dispersable en medio acuoso directamente o después de la reacción con un agente neutralizante para proporcionar una sal, por lo menos un compuesto (Biv) etilénicamente insaturado que contiene esencialmente un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato, y, opcionalmente,
- 15 uno o más polialcoholes (Bvi) y/o uno o más extensores (Bvii) de cadena que contienen hidrógeno activo.
- en la que el poliuretano (A) tiene un peso molecular promedio en peso de más de 100000 Dalton y el poliuretano (B) tiene un peso molecular promedio en peso como mucho de 100000 Dalton.
2. Una composición curable por radiación según la reivindicación 1, en la que el poliuretano (B) tiene un peso molecular promedio en peso de por lo menos 1000 Dalton.
- 25 3. Una composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el poliuretano (B) contiene por lo menos 3 meq de grupos etilénicamente insaturados polimerizables por peso total en g de poliuretano (B).
4. Una composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que presenta una temperatura mínima de formación de película según la ASTM D2354 como mucho de 40°C.
- 30 5. Una composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que los poliisocianatos (Ai) y (Bi) se seleccionan de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos.
6. Una composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que los compuestos hidrófilos (Aiii) y (Biii) se seleccionan de ácidos hidroxicarboxílicos representados por la fórmula general $(HO)_xR(COOH)_y$, en la que R representa un resto hidrocarbonado lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y x e y son independientemente números enteros de 1 a 3.
- 35 7. Una composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que los compuestos (Aii) y (Bii) etilénicamente insaturados se seleccionan de los productos de reacción de compuestos de diglicidilo con ácido (met)acrílico.
8. Una composición curable por radiación según la reivindicación 7, en la que los compuestos (Aii) y (Bii) etilénicamente insaturados se seleccionan de los ésteres de diacrilato de bisfenol A-diglicidil-éter.
- 40 9. Una composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el compuesto (Biv) etilénicamente insaturado se selecciona de los productos de esterificación de polialcoholes alifáticos y/o aromáticos con ácido (met)acrílico que tiene una funcionalidad hidroxilo media residual de alrededor de 1.
- 45 10. Una composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el extensor (Avii) de cadena que contiene hidrógeno activo se selecciona de poliaminas que tienen hasta 60 átomos de carbono.
11. Una composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende de 10 a 90% en peso de poliuretano (A), de 10 a 90% en peso de poliuretano (B), y opcionalmente, de 1 a 50% en peso de un compuesto (C) etilénicamente insaturado, con relación al peso total de poliuretano (A) y poliuretano (B).
- 50 12. Un procedimiento para preparar un artículo revestido, que comprende una etapa en la que el artículo se reviste con una composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que las composiciones curables por radiación se someten a reacciones adicionales de reticulación debido a la presencia de funciones reactivas presentes en el

poliuretano (A), el poliuretano (B) y/o en compuestos externos.

14. Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que se añade a la composición un reticulador externo adicional seleccionado de poliisocianatos (bloqueados), poliaziridinas, policarbodiimidas, sales metálicas como carbonato de amonio y circonio, poliepóxidos y polialcoxilanos.