

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 441**

51 Int. Cl.:
C08G 18/08 (2006.01) **C08G 18/66** (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01) **C08G 18/68** (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)
C09J 175/16 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10188971 .5**
96 Fecha de presentación: **27.10.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2316867**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.05.2011**

54 Título: **Dispersiones de poliuretano acuosas exentas de estaño**

30 Prioridad:
31.10.2009 DE 102009051557

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.07.2012

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

72 Inventor/es:
Sommer, Stefan;
Luehmann, Erhard;
Rische, Thorsten y
Lippemeier, Jürgen

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 385 441 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

Dispersiones de poliuretano acuosas exentas de estaño

La presente invención se refiere a recubrimientos endurecibles por radiación a base de dispersiones de poliuretano acuosas exentas de estaño, a un procedimiento para su preparación, al uso de los recubrimiento como barnices y/o adhesivos, así como a objetos y sustratos provistos de estos barnices y/o adhesivos.

Hasta la fecha se han sintetizado dispersiones de poliuretano acuosas endurecibles por radiación mediante uretanización catalizada por estaño. El motivo principal para la catalisis se encuentra en que en la síntesis del poliuretano no deben sobrepasarse esencialmente temperaturas de 70 °C para evitar una polimerización iniciada térmicamente de los grupos insaturados polimerizables por radicales. A temperaturas tan bajas reaccionan los isocianatos alifáticos, tal como se usan preferentemente en dispersiones de poliuretano acuosas endurecibles por radiación, sólo de forma muy lenta. El dilaurato de dibutilestaño (DBTL) es con mucho, debido a su alta selectividad para la adición de OH-NCO y su alta actividad catalítica, el catalizador preferente para la síntesis de dispersiones de poliuretano acuosas endurecibles por radiación.

Para la catálisis de la uretanización se conocen de la aplicación de barniz de dispersiones de poliuretano de un componente (1C) y de dos componentes (2C), es decir, la reacción de dispersiones de poliuretano hidroxifuncionalizadas con poliisocianados bloqueados y no bloqueados mediante secado al horno sobre el sustrato, otros diversos catalizadores metálicos y no metálicos tales como, por ejemplo, aminas terciarias, compuestos de estaño, cinc, circonio, cobre, bismuto, titanio y molibdeno. Estos catalizadores están optimizados para la preparación de barnices 1C o 2C, es decir, deben presentar, por ejemplo, una vida útil y un perfil de actividad en función de la temperatura similar al DBTL o dar prioridad a la reacción isocianato-alcohol antes que a la reacción isocianato-agua. Para la síntesis del poliuretano de una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por radiación son inadecuados y claramente inferiores al DBTL, debido a reacciones secundarias (por ejemplo, alofanatización), una actividad catalítica reducida en las condiciones de reacción típicas para la síntesis de dispersiones de poliuretano acuosas endurecibles por radiación o debido a la propiedad de obtenerse unos pesos moleculares demasiado reducidos.

Las dispersiones acuosas endurecibles por radiación que se preparan con catalizadores inadecuados muestran una estructura de partícula más gruesa, sedimentan inmediatamente o son claramente más viscosas que las dispersiones de poliuretano acuosas endurecibles por radiación de la misma composición que catalizadas con DBTL.

Q. Bell, Raw Materials an their Usage, en: Solvent-Borne Urethane Resins, Vol. 1: Surface Coatings, Chapman and Hall, Nueva York, 1993, página 153 y siguientes, describe distintos catalizadores amínicos y basados en metales que catalizan la adición OH-NCO en aplicaciones 2C.

La idoneidad de estos catalizadores para la síntesis del poliuretano de dispersiones acuosas endurecibles por radiación no se describe.

El documento WO 2008148739 A1 describe distintos catalizadores que son adecuados, en principio, para la preparación del poliuretano de una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por radiación. Claramente preferente, tal como se usa también en los ejemplos, es el DBTL.

Los documentos DE 102007006492 A1 y EP 753531 A1 describen distintos catalizadores que son adecuados, en principio, para la preparación del poliuretano de una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por radiación. Claramente preferente, tal como se usa también en los ejemplos, es el DBTL.

Existe la necesidad general de adaptar dispersiones de poliuretano acuosas endurecibles por radiación para la preparación de barnices para madera a nuevos barnices que no contienen ningún compuesto de organoestaño. Un ejemplo representativo de dicha necesidad son las especificaciones requeridas para recubrimientos de IKEA en IOS-MAT-066, 2006, página 4.

El objetivo ha consistido en proporcionar poliuretanos exentos de estaño para dispersiones de poliuretano acuosas endurecibles por radiación alternativos a los poliuretanos catalizados con DBTL para dispersiones de poliuretano endurecibles por radiación existentes. A este respecto, las propiedades de las dispersiones de poliuretano acuosas endurecibles por radiación no deben desviarse de las que poseen las dispersiones de poliuretano acuosas endurecibles por radiación sintetizadas mediante catálisis con DBTL.

De modo sorprendente, se ha hallado que las sales de bismuto son muy adecuadas en presencia de ácidos con una pKa < 2,5 para sintetizar poliuretanoacrilatos para dispersiones de poliuretano acuosas endurecibles por radiación. Los poliuretanoacrilatos para dispersiones de poliuretano acuosas endurecibles por radiación catalizados de este modo coinciden en sus propiedades técnicas de aplicación con las de los poliuretanoacrilatos para dispersiones de poliuretano acuosas endurecibles por radiación catalizados con DBTL. Además, es un objetivo de una forma de realización preferente de la presente invención ajustar el peso molecular promedio en peso Mw del poliuretanoacrilato en un intervalo de 10³ a 10⁶ g/mol. A este respecto, pueden lograrse pesos moleculares promedio en peso Mw de poliuretanoacrilatos tales como los que se logran para sistemas catalizados con DBTL.

La invención se refiere a dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos (i), caracterizadas porque el poliuretanoacrilato (i) contiene como componentes

A) uno o varios compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo insaturado polimerizable por radicales,

5 B) uno o varios compuestos distintos de A) con al menos un grupo reactivo frente a isocianato,

C) uno o varios compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y, adicionalmente, al menos un grupo con actividad hidrofílica,

D) uno o varios poliisocianatos orgánicos,

E) dado el caso compuestos distintos de A) a D) con al menos un grupo reactivo frente a isocianato,

10 que se hacen reaccionar en presencia de

F) sal(es) de bismuto (III) y

G) un ácido con una $pK_a < 2,5$, preferentemente $< 2,0$, como catalizador.

Opcionalmente la dispersión contiene un componente (ii), tratándose de un diluyente reactivo que presenta un grupo polimerizable por radicales.

15 "(Met)acrilato" se refiere en el marco de la presente invención a funciones acrilato o metacrilato correspondientes o a una mezcla de ambas.

El componente estructural A) y dado el caso el componente (ii) se usan, a este respecto, en cantidades tales que el contenido de enlaces dobles copolimerizables sea de entre 0,5 y 6,0, preferentemente entre 1,0 y 5,5, de modo particularmente preferente entre 1,5 y 5,0 mol/kg de los componentes no acuosos de la dispersión.

20 El componente (ii) se usa en una cantidad del 0 al 65, preferentemente del 0 al 40, de modo particularmente preferente del 0 al 35 % en peso, sumando el % en peso de los componentes (i) y (ii) el 100 % en peso.

25 El componente A) contiene uno o varios compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo insaturado polimerizable por radicales. En el caso de dichos compuestos se trata, por ejemplo, de oligómeros y polímeros que contienen grupos insaturados tales como poliéster(met)acrilato, poliéter(met)acrilato, poliéster(met)acrilato, poliéster insaturado con unidades estructurales aliléter, poliepoxi(met)acrilato y de monómeros que contienen grupos insaturados con un peso molecular < 700 g/mol, así como a combinaciones de los compuestos mencionados.

30 De los poliéster(met)acrilatos se usan como componente A) los poliéster(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo con un índice de OH en el intervalo de 15 a 300 mg de KOH/g de sustancia, preferentemente de 60 a 200 mg KOH/g de sustancia. En la preparación de poliéster(met)acrilatos hidroxifuncionales como componente A) pueden usarse en total 7 grupos de componentes monoméricos:

35 El primer grupo (a) contiene alcanodiolos o dioles o mezclas de los mismos. Los alcanodiolos presentan un peso molecular en el intervalo de 62 a 286 g/mol. Los alcanodiolos se seleccionan preferentemente del grupo de etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 2-etl-2-butilpropanodiol, dioles que contienen éter-oxígeno tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilen-, polipropilen- o polibutilenglicoles con un peso molecular numérico promedio M_n en el intervalo de 200 a 4000, preferentemente de 300 a 2000, de modo particularmente preferente de 450 a 1200, g/mol. El producto de reacción de los dioles mencionados anteriormente con ϵ -caprolactona u otras lactonas también pueden usarse como dioles.

40 El segundo grupo (b) contiene alcoholes trihidroxílicos o con un número superior de funcionalidades hidroxilo con un peso molecular en el intervalo de 92 a 254 g/mol y/o poliéteres iniciados con estos alcoholes. Los alcoholes trihidroxílicos o con un número superior de funcionalidades hidroxilo particularmente preferentes son glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol. Un poliéter particularmente preferente es el producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano con 4 moles de óxido de etileno.

45 El tercer grupo (c) contiene alcoholes monohidroxílicos. Los alcoholes monohidroxílicos particularmente preferentes se seleccionan del grupo de etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, ciclohexanol y alcohol bencílico.

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

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

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

- 5 El sexto grupo (f) contiene ácidos monocarboxílicos tales como, por ejemplo, ácido benzoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico y ácidos grasos naturales y sintéticos tales como, por ejemplo, ácido mirístico, palmítico, margárico, esteárico, behénico, cerótico, palmitoleico, oleico, eicosenoico, linólico, linoleico y araquidónico.

El séptimo grupo (g) contiene ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido acrílico dimérico.

- 10 Los poliester(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo adecuados como componente A) contienen el producto de reacción de al menos un componente del grupo (a) o (b) con al menos un componente del grupo (d) o (e) y al menos un componente del grupo (g).

- 15 Se seleccionan componentes particularmente preferentes del grupo (a) del grupo de etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-2-butilpropanodiol, dioles que contienen oxígeno de éter, seleccionados del grupo de dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Se seleccionan componentes preferentes del grupo (b) del grupo de glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o el producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano con 4 moles de óxido de etileno. Se seleccionan componentes particularmente preferentes de los grupos (d) o (e) del grupo de anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido del ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido dodecanodioico, dímeros hidrogenados de ácidos grasos, tal como se enumeran en el sexto grupo (f) y anhídrido del ácido trimelítico. El componente preferente del grupo (g) es ácido acrílico.
- 20

- 25 Dado el caso también pueden introducirse en estos poliester(met)acrilatos grupos con actividad dispersante conocidos en general del estado de la técnica. Por lo tanto, pueden usarse como componente alcohol proporcionalmente polietilenglicoles y/o metoxipolietilenglicoles. Como compuestos pueden usarse polietilenglicoles iniciados con alcoholes, polipropilenglicoles y sus copolímeros de bloque, así como los monometiléteres de estos poliglicoles. Es particularmente adecuado el polietilenglicol-mono-metiléter con una masa molecular promedio en número M_n en el intervalo de 500 a 1500 g/mol.

- 30 Además es posible después de la esterificación hacer reaccionar una parte de los grupos carboxilo aún libres no esterificados, en particular los del ácido (met)acrílico, con mono-, di- o poliepóxidos. Son preferentes como epóxidos los glicidiléteres de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol y/o butanodiol monoméricos, oligoméricos o poliméricos o sus derivados etoxilados y/o propoxilados. Esta reacción puede usarse particularmente para aumentar el índice de OH del poliester(met)acrilato, debido a que en la reacción epóxido-ácido se genera en cada caso un grupo OH. El índice de acidez del producto resultante se encuentra entre 0 y 20 mg de KOH/g, preferentemente entre 0 y 10 mg de KOH/g y de modo particularmente preferente entre 0 y 5 mg de KOH/g de sustancia. La reacción se cataliza preferentemente con catalizadores tales como trifenilfosfina, tioglicol, halogenuros de amonio y/o fosfonio y/o compuestos de circonio o estaño tales como etilhexanoato de estaño (II).
- 35

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

- 45 También son adecuados como componente A) polieter(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo que se derivan de la reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con poliéteres, es decir, por ejemplo, homopolimerizados, copolimerizados o copolimerizados de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o tetrahidrofurano con moléculas iniciadoras hidroxilo- y/o aminofuncionales discrecionales, tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, pentaeritritol, neopentilglicol, butanodiol y hexanodiol.

- 50 También son adecuados como componente A) los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo conocidos por sí mismos con un índice de OH en el intervalo de 20 a 300 mg de KOH/g, preferentemente de 100 a 280 mg de KOH/g, de modo particularmente preferente de 150 a 250 mg de KOH/g o poliuretano(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo con un índice de OH en el intervalo de 20 a 300 mg de KOH/g, preferentemente de 40 a 150 mg de KOH/g, de modo particularmente preferente de 50 a 140 mg de KOH/g. Dichos compuestos se describen también de la página 37 a la 56 en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres. Los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo se basan particularmente en los productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con epóxidos (compuestos glicidílicos) de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol y/o butanodiol monoméricos, oligoméricos o poliméricos o sus derivados etoxilados y/o propoxilados. Los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo comprenden también
- 55

los productos de adición de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con epóxidos de grasas insaturadas (triglicéridos de ácidos grasos), tales como, por ejemplo, Photomer® 3005 F (empresa Cognis, Düsseldorf, Alemania).

5 Los oligómeros y polímeros que contienen grupos insaturados preferentes como componente A) son compuestos seleccionados del grupo de poliéster(met)acrilatos, polieter(met)acrilatos, polieteréster(met)acrilatos y poliepoxi(met)acrilatos que además de grupos insaturados también presentan grupos hidroxilo.

10 En el caso de monómeros que contienen grupos insaturados con un peso molecular < 700 g/mol se trata, por ejemplo, de 2-hidroxietil(met)acrilato, modificaciones prolongadas con caprolactona de 2-hidroxietil(met)acrilato tales como Pemcure® 12A (Cognis, DE), 2-hidroxipropil(met)acrilato, 4-hidroxibutil(met)acrilato, 3-hidroxi-2,2-dimetilpropil(met)acrilato, los di-, tri- o penta(met)acrilatos monohidroxifuncionales en promedio de alcoholes polihidroxílicos tales como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol o trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol etoxilados, propoxilados o alcoxilados o sus mezclas técnicas.

15 Además, también pueden usarse alcoholes que se pueden obtener de la reacción de ácidos que contienen enlaces dobles con compuestos epoxi monoméricos que dado el caso contienen enlaces dobles como alcoholes monohidroxifuncionales que contienen grupos (met)acrilato. Se seleccionan productos de reacción preferentes del grupo de ácido (met)acrílico con glicidil(met)acrilato o del éster glicídico del ácido monocarboxílico saturado terciario. Ácidos monocarboxílicos saturados terciarios son ácido 2,2-dimetilbutírico, ácido etilmetilbutírico, etilmetilpentanoico, etilmetilhexanoico, etilmetilheptanoico y/o etilmetiloctanoico.

20 Son preferentes entre los monómeros que contienen grupos insaturados con un peso molecular < 700 g/mol 2-hidroxietil(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato, pentaeritritoltriacrilato, dipentaeritritolpentaacrilato y el producto de adición de éster glicídico del ácido etilmetilheptanoico con ácido (met)acrílico y sus mezclas técnicas.

Los compuestos enumerados como componente A) pueden usarse tanto solos como también en forma de mezclas.

25 El componente B) contiene mono-, di- y/o trioles monoméricos en cada caso con un peso molecular de 32 a 240 g/mol, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, 2-butanol, 2-etilhexanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano) hidrogenado, dioles derivados de ácidos grasos diméricos, éster 2,2-dimetil-3-hidroxipropílico del ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropiónico, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano y/o aceite de ricino. Son preferentes neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol y/o trimetilolpropano.

30 Además, el componente B) contiene compuestos hidroxifuncionales oligoméricos y/o poliméricos. Estos compuestos hidroxifuncionales oligoméricos y/o poliméricos son, por ejemplo, poliésteres, policarbonatos, polietercarbonatopoliholes, poliéteres C2, C3 y/o C4, polieterésteres, policarbonatopoliésteres con una funcionalidad de 1,0 a 3,0, en cada caso con un peso molecular promedio en peso Mw en el intervalo de 300 a 4000, preferentemente de 500 a 2500 g/mol.

35 Los poliesteralcoholes hidroxifuncionales son los basados en ácidos mono-, di- o tricarboxílicos con di- o trioles monoméricos, tal como se han enumerado ya como componente B), así como poliesteralcoholes a base de lactona. En el caso de los ácidos carboxílicos se trata, por ejemplo, de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido atípico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido masónico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, dímeros hidratados de ácidos grasos, así como ácidos grasos saturados e insaturados tales como, por ejemplo, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido ricínico y sus mezclas técnicas. De los ácidos di- y tricarboxílicos también pueden usarse los anhídridos análogos.

Se pueden obtener polieteroles hidroxifuncionales, por ejemplo, mediante polimerización de éteres cíclicos o mediante reacción de óxidos de alquileo con una molécula iniciadora.

40 Policarbonatos hidroxifuncionales son policarbonatos terminados en hidroxilo, los policarbonatos que pueden obtenerse mediante reacción de dioles, dioles modificados con lactona o bisfenoles, por ejemplo, bisfenol A, con fosgeno o diésteres de ácido carbónico tales como carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo. Policarbonatopoliholes hidroxifuncionales son tal como se describen para la formación de dispersiones de poliuretano en el documento DE-A 102008000478.

El componente C) comprende compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y, adicionalmente, al menos un grupo con actividad hidrofílica.

55 A los grupos con actividad hidrofílica pertenecen grupos C1) iónicos y/o los grupos C1) iónicos derivados de grupos C2) potencialmente iónicos (por ejemplo mediante formación de sal), que pueden ser grupos C1.1) aniónicos

naturales tales como, por ejemplo, grupos sulfonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato, fosfonato o grupos C1.2) catiónicos naturales tales como, por ejemplo, grupos amonio, grupos C2) potencialmente iónicos, es decir, grupos que pueden convertirse en grupos C1) iónicos mediante formación de sal y/o grupos C3) no iónicos tales como, por ejemplo, grupos poliéter que se pueden incorporar a la macromolécula a través de grupos reactivos frente a isocianato. Preferentemente, los grupos reactivos frente a isocianato adecuados son grupos hidroxilo y amino.

Los compuestos que contienen grupos C2) potencialmente iónicos comprenden compuestos con grupos C2.1) potencialmente aniónicos tales como, por ejemplo, ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos, ácidos mono- y dihidroxifosfónicos, ácidos mono- y diaminofosfónico y/o compuestos con grupos C2.2) potencialmente catiónicos tales como, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 2-propanolamina, dipropanolamina, tripropanolamina, N-metiletanolamina, N-metildietanolamina y N,N-dimetiletanolamina.

Los compuestos preferentes que contienen grupos C2.1) potencialmente aniónicos se seleccionan del grupo constituido por ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)-alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiaminopropílico o butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiaminoetilsulfónico, ácido 3-(ciclohexilamino)propano-1-sulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de isoforondiamina (1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano, IPDA) y ácido acrílico (documento EP-A 916 647, ejemplo 1), el aducto de bisulfito de sodio con buten-2-diol-1,4-polietersulfonato y el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, tal como se describe en el documento DE-A 2 446 440 en las páginas 5-9, fórmula I-III.

Compuestos que contienen grupos C2) potencialmente iónicos particularmente preferentes son compuestos que contienen grupos de ácido carboxílico, sulfónico y/o grupos amino terciarios tales como, por ejemplo, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido 3-(ciclohexilamino)propano-1-sulfónico, el producto de adición de isoforondiamina y ácido acrílico (documento EP 916 647 A1, ejemplo 1), ácido hidroxipiválico, ácido dimetilolpropiónico, trietanolamina, tripropanolamina, N-metil-dietanolamina y/o N,N-dimetiletanolamina.

De modo muy particularmente preferente el componente C) contiene como compuestos con grupos potencialmente iónicos ácido hidroxipiválico y/o ácido dimetilolpropiónico.

Los grupos C3) con actividad hidrofílica no iónicos adecuados son, por ejemplo, poli(óxido de alquileo)-éteres, que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino, así como una o varias unidades de óxido de alquileo, de las cuales al menos una es una unidad de óxido de etileno. Estos poli(óxido de alquileo)-éteres se pueden obtener de un modo conocido por sí mismo mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas.

Las moléculas iniciadoras adecuadas son, por ejemplo, alcoholes monohidroxílicos saturados tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles o hidroxiciclohexanoles isoméricos, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico, dietilenglicol-monoalquiléteres tales como, por ejemplo, dietilenglicolmonobutiléter, alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleílico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralíficos tales como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, n-metil- y n-etilciclohexilamina o dicitlohexilamina, así como aminas heterocíclicas secundarias tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. También es adecuado el trimetilolpropano que sólo está alcoxilado en un grupo OH. Moléculas iniciadoras preferentes son alcoholes monohidroxílicos saturados y trimetilolpropano que sólo está alcoxilado en un grupo OH. De modo particularmente preferente se usa como molécula iniciadora dietilenglicolmonobutiléter.

Óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de 1-buteno y óxido de propileno, que pueden usarse en secuencias discretas o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

En el caso de poli(óxido de alquileo)-polieteralcoholes se trata bien de poli(óxido de etileno)-poliéteres puros o poli(óxido de etileno)-poliéteres mezclados, comprendiendo sus unidades de óxido de alquileo al menos el 30 % molar, preferentemente al menos el 40 % molar de unidades de óxido de etileno. Los compuestos no iónicos preferentes son poli(óxido de alquileo)-poliéteres, que presentan al menos el 40 % molar de unidades de óxido de etileno y un máximo del 60 % molar de unidades de óxido de propileno. También son preferentes poli(óxidos de alquileo) iniciados con trimetilolpropano con una funcionalidad OH de 2, tales como, por ejemplo, Tegomer® D 3403 (Evonik Industries AG, Essen, Alemania) y Ymer® N 120 (Perstorp AB, Suecia).

Los ácidos mencionados para el componente C2.1) se transforman mediante reacción con agentes de neutralización tales como trietilamina, etildisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoniaco, N-etilmorfolina, LiOH, NaOH y/o KOH en las sales correspondientes. El grado de neutralización se encuentra, a este respecto, preferentemente entre el 50 y el 125 %. El grado de neutralización se define como sigue: En el caso de polímeros funcionalizados con ácidos como cociente de la base entre el ácido, en el caso de polímeros funcionalizados con

base con el cociente del ácido entre la base. Si la neutralización es superior al 100 %, en el caso de polímeros funcionalizados con ácidos se añade más base que grupos ácidos presentes en el polímero; en el caso de polímeros funcionalizados con bases se añade más ácido que grupos básicos presentes en el polímero.

- 5 Las bases mencionadas para el componente C2.2) se transforman en las sales correspondientes mediante reacción con agentes de neutralización tales como, por ejemplo, ácidos inorgánicos tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico y/o ácido sulfúrico, y/o ácidos orgánicos tales como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido metano-, etano- y/o p-toluenosulfónico. El grado de neutralización se encuentra, a este respecto, preferentemente entre el 50 y el 125 %.

Los compuestos mencionados para el componente C) también pueden usarse en mezclas.

- 10 La hidrofiliación iónica y la combinación de hidrofiliación iónica y no iónica son preferentes frente a la hidrofiliación no iónica pura.

- El componente D) son poliisocianatos seleccionados del grupo de poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos o mezclas de dichos poliisocianatos. Son poliisocianatos adecuados, por ejemplo, 1,3-ciclohexanodiiisocianato, 1-metil-2,4-diiisocianato-ciclohexano, 1-metil-2,6-diiisocianato-ciclohexano, tetrametilendiisocianato, 4,4'-diiisocianatodifenilmetano, 2,4'-diiisocianatodifenilmetano, 2,4- diisocianatotolueno, 2,6-diiisocianatotolueno, α,α,α' -tetra-metil-m- o p-xililendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI), 4,4'-diiisocianato-diciclohexilmetano, 4-isocianatometil-1,8-octano-diiisocianato (triiisocianatononano, TIN) (EP-A 928 799), homólogos u oligómeros de estos poliisocianatos mencionados con grupos biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminooxadiazindiona y/o uretdiona y sus mezclas. Son preferentes 1,6-hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI) y 4,4'-diiisocianato-diciclohexilmetano, homólogos u oligómeros de 1-1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI) y 4,4'-diiisocianato-diciclohexilmetano con grupos biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminooxadiazindiona y/o uretdiona y sus mezclas.

- 25 Para aumentar el peso molecular promedio en peso M_w del poliuretano se usan mono- y diaminas y/o aminoalcoholes mono- o difuncionales como componente E. Las diaminas adecuadas son las que son reactivas frente a los grupos isocianato como agua, ya que la prolongación del poliesteruretano-(met)acrilato tiene lugar dado el caso en medio acuoso. Son particularmente preferentes las diaminas seleccionadas del grupo de etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isoforondiamina, 1,3-, 1,4-fenilendiamina, piperazina, 4,4'-difenilmetanodiamina, poli(óxidos de etileno) aminofuncionales, poli(óxidos de propileno) aminofuncionales (conocidos con la denominación Jeffamin® serie D [Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Bélgica]) e hidrazina. Es muy particularmente preferente la etilendiamina.

- 35 Las monoaminas preferentes se seleccionan del grupo de butilamina, etilamina y aminas de la serie M de Jeffamin® (Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Bélgica), poli(óxidos de etileno) aminofuncionales, poli(óxidos de propileno) aminofuncionales y/o aminoalcoholes.

- Como catalizadores F) para la uretanización para la preparación de las dispersiones de poliuretano endurecibles por radiación según la invención se usan sales de bismuto (III) tales como, por ejemplo, bromuro de bismuto (III), cloruro de bismuto (III), fluoruro de bismuto (III), yoduro de bismuto (III), nitrato de bismuto (III), óxido de bismuto (III), fosfato de bismuto (III), sulfuro de bismuto (III), trifluorometanosulfonato de bismuto (III), acetato de bismuto (III), neodecanoato de bismuto (III), salicilato de bismuto (III), 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto (III), naftanato de bismuto (III) (sal de ácidos naftánico: en promedio se obtienen ácidos cicloarboxílico C6 a C7 a partir de una fracción de nafta) y citrato de bismuto (III).

- Se usan preferentemente carboxilatos de bismuto (III) tales como acetato de bismuto (III), neodecanoato de bismuto (III), salicilato de bismuto (III), 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto (III), naftanato de bismuto (III) y citrato de bismuto (III). Son particularmente preferentes neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto (III) y citrato de bismuto (III).

Como ácidos G), que se usan en combinación con las sales de bismuto (III), se consideran ácidos orgánicos y/o inorgánicos con una $pK_a < 2,5$, preferentemente $< 2,0$.

- 50 Ácidos adecuados son, por ejemplo, ácido clorhídrico, bromhídrico y yodhídrico, ácido cloroso, ácido clórico, ácido perclórico, ácido yódico, ácido peryódico, ácido percrómico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido difosfórico, ácido selénico, ácido selenioso, ácido sulfuroso, ácido sulfúrico, hidrogenosulfato, ácido ticiánico, éster metílico, etílico, n-propílico, n-butílico, dimetílico, di-(n-propílico), di-(n-butílico) y di-(2-etilhexílico) del ácido fosfórico, ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, ácido amidosulfónico, ácido nitroacético, ácido trimetilamonioacético, ácido dicloro-, difluoro-, tribromo-, tricloro- y trifluoroacético, ácido malónico, ácido maleico, ácido bromomaleico, ácido cloromaleico, ácido clorofumárico, ácido bromofumárico, ácido oxálico, ácido oxalúrico, ácido oxanílico, ácido 4-nitrobenzoico, aminoácidos protonados con una $pK_a < 2,5$ y sacarina.

Son preferentes éster di-(n-butílico) del ácido fosfórico, ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico.

Se ha hallado sorprendentemente que mediante la relación de ácido G) con respecto a la sal de bismuto F) se pueden controlar el peso molecular promedio en peso M_w del poliuretanoacrilato (i).

5 Las sales de bismuto (III) se usan con relación al contenido en sólidos de la dispersión acuosa endurecible por radiación (cantidad de residuo después de eliminar por evaporación todos los componentes volátiles) en cantidades de 1 a 30000 ppm, preferentemente de 10 a 10000 ppm, de modo particularmente preferente de 50 a 1000 ppm. La cantidad de ácido que se usa en combinación con la sal de bismuto (III) depende de la cantidad de sal de bismuto (III) usada, y se encuentra entre el 10 y el 300 % molar, preferentemente entre el 15 y el 150 % molar, de modo particularmente preferente entre el 20 y el 110 % molar.

10 Los pesos moleculares promedios en peso M_w máximos del poliuretanoacrilato (i) se alcanzan cuando se usa el 100 % molar de ácido G) con relación a la sal de bismuto (III) F).

15 Los poliuretanoacrilatos (i) acuosos endurecibles por radiación preparados según el procedimiento según la invención presentan un peso molecular promedio en peso M_w de 10^3 a 10^6 g/mol, preferentemente de $3 \cdot 10^3$ a $9 \cdot 10^5$ g/mol, de modo particularmente preferente de 10^4 a $7 \cdot 10^5$ g/mol. La determinación del peso molecular promedio en peso M_w del poliuretanoacrilato se realiza usando cromatografía de permeación en gel con poliestireno como patrón y N,N-dimetilacetamida como fase móvil

20 El componente (ii) son diluyentes reactivos, por los que se entiende compuestos que contienen al menos un grupo polimerizable por radicales, preferentemente grupos acrilato o metacrilato, y preferentemente no contienen ningún grupo reactivo frente a grupos isocianato o hidroxilo. Los compuestos (ii) preferentes presentan de 2 a 6, de modo particularmente preferente de 4 a 6 grupos (met)acrilato.

Los compuestos (ii) particularmente preferentes presentan un punto de ebullición superior a 200 °C a presión normal.

25 Se describen en general diluyentes reactivos en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. II, capítulo III: Reactive Diluents for UV & EB Curable Formulations, Wiley and SITA Technology, Londres 1997.

30 Diluyentes reactivos son por ejemplo, los alcoholes esterificados totalmente con ácido (met)acrílico metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, 2-butanol, 2-etilhexanol, dihidrodi-ciclopentadienol, alcohol tetrahidrofurfurílico, 3,3,5-trimetilhexanol, octanol, decanol, dodecanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano) hidrogenado, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, así como derivados etoxilados y/o propoxilados de los alcoholes mencionados y las mezclas técnicas producidas en la (met)acrilación de los compuestos mencionados.

35 El componente (ii) se selecciona preferentemente del grupo de (met)acrilatos de tetroles y hexoles tales como (met)acrilatos de pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, pentaeritritol etoxilado, propoxilado o alcoxilado, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, así como derivados etoxilados y/o propoxilados de los alcoholes mencionados y las mezclas técnicas producidas en la (met)acrilación de los compuestos mencionados.

40 Para la preparación de las dispersiones según la invención pueden usarse todos los procedimientos conocidos del estado de la técnica tales como procedimientos de emulsionante-fuerza de cizallamiento, de la acetona, de prepolímero-mezcla, de fusión-emulsionante, de la cetimina y de dispersión espontánea del sólido o derivados de los mismos. Una compilación de estos procedimientos se encuentra en Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 4ª edición, volumen E20 / parte 2 en la página 1682, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987. son preferentes el procedimiento de fusión-emulsionante y de la acetona. Es particularmente preferente el procedimiento de la acetona.

45 También es un objeto de la invención un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilato (i) caracterizado porque mediante la reacción de los componentes A) a C) en una o varias etapas de reacción con el componente D) en presencia de los componentes F) y G) se obtiene un poliuretanoacrilato (i), pudiendo añadirse un agente de neutralización para generar los grupos iónicos necesarios para la dispersión antes, durante o después de la preparación del producto de adición de A) a D), seguido de una etapa de dispersión mediante la adición de agua al producto de adición de A) a D) o la transformación del producto de adición de A) a D) en una preparación acuosa, pudiendo realizarse antes, durante o después de la dispersión un alargamiento de cadena por medio del componente E).

50

También es un objeto de la invención un procedimiento según la descripción anterior en el que se añaden uno o varios diluyentes reactivos (componente (ii)) que contienen al menos un grupo polimerizable por radicales.

Para la preparación de dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos (i) se disponen los componentes A), B) y C) en el reactor y dado el caso se diluyen con acetona. Dado el caso también se puede añadir componente (ii) a los componentes A) a C). Para la catálisis de la adición en el poliisocianato D) se añaden sal de bismuto (III) F) y ácido G) y la mezcla se calienta, para posibilitar un inicio de la reacción. Para ello, generalmente, son necesarias temperaturas de 30 a 60 °C. A continuación se dosifica el poliisocianato o los poliisocianatos D). También es posible la variante opuesta, disponiendo los poliisocianatos D) y añadiendo los componentes reactivos frente a isocianato A), B) y C). La adición de los componentes A), B) y C) también pueden realizarse secuencialmente en secuencias discrecionales. También es posible una reacción por etapas de los componentes, es decir la reacción por separado del componente D) con uno o varios componentes reactivos frente a isocianato A), B) y/o C) antes de hacer reaccionar posteriormente el aducto obtenido con los componentes aún no usados.

En vez de la combinación de sal de bismuto (III) y ácido también pueden mezclarse previamente la sal de bismuto (III) y el ácido y añadirlos como mezcla. También es posible purificar o aislar las especies metálicas activas de esta mezcla y usarlas como catalizador.

Para controlar la reacción se determina el contenido en isocianato a intervalos regulares mediante valoración, espectroscopia infrarroja o infrarroja próxima.

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

Después de la preparación del poliuretanoacrilato (i) según el procedimiento según la invención a partir de los componentes A), B), C) y D) en presencia de F) y G) se realiza, en caso de que no se haya llevado a cabo en las moléculas de partida, la formación de sal de los grupos con actividad dispersante del componente C). En caso de que el componente C) contenga grupos ácidos, se usan preferentemente bases seleccionadas del grupo de trietilamina, etildiisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoniaco, N-etilmorfolina, LiOH, NaOH y/o KOH. En caso de que el componente C) contenga grupos básicos, se usan preferentemente ácidos seleccionados del grupo de ácido láctico, ácido acético, ácido fosfórico, ácido clorhídrico y/o ácido sulfúrico. Si se usan como componente C) compuestos que contienen grupos éter, se suprime esta etapa de neutralización.

A continuación puede añadirse opcionalmente un diluyente reactivo (ii) o una mezcla de diluyentes reactivos (ii). La adición y mezclado del componente (ii) se realizan preferentemente a de 30 a 45 °C. Tan pronto como se ha disuelto, se realiza dado el caso la última etapa de reacción, en la que tiene lugar en medio acuoso un aumento del peso molecular y la formación de las dispersiones necesarias para el sistema de recubrimiento según la invención: El poliuretanoacrilato (i), sintetizado a partir de los componentes A), B), C) y D) en presencia de F) y G), y dado el caso el diluyente reactivo o los diluyentes reactivos (ii), dado el caso disueltos en acetona, se introducen con agitación vigorosa bien en el agua de dispersión que contiene la amina o las aminas E) o bien se agita, por el contrario, la mezcla de agua de dispersión y amina en la solución de poliuretanoacrilato. Además, se forman las dispersiones que están presentes en el sistema de recubrimiento según la invención. La cantidad usada de amina E) depende de los grupos isocianatos aún presentes que no han reaccionado. La reacción de los grupos isocianato aún libres con la amina E) puede realizarse del 35 % al 150 %. En el caso de que se use amina E) en defecto, reaccionan grupos isocianatos aún libres lentamente con agua. Si se usa un exceso de amina E), no queda ningún grupo isocianato más sin reaccionar y se obtiene un poliuretano aminofuncional. Preferentemente se hacen reaccionar del 80 % al 110 %, de modo particularmente preferente del 90 % al 100 % de los grupos isocianato aún libres con la amina E).

En otra variante es posible llevar a cabo el aumento del peso molecular por medio de la amina E) ya en la solución acetónica, es decir, antes de la dispersión, y dado el caso antes o después de la adición del diluyente reactivo o de los diluyentes reactivos (ii).

En otra variante, es posible llevar a cabo el aumento de peso molecular por medio de la amina E) después de la etapa de dispersión.

En caso deseado, puede eliminarse por destilación el disolvente orgánico, en caso de estar presente. Las dispersiones tienen entonces un contenido en sólidos del 20 al 60 % en peso, particularmente del 30 al 58 % en peso.

También es posible llevar a cabo la etapa de dispersión y la de destilación de forma paralela, es decir, simultáneamente o al menos de forma parcialmente simultánea.

También es un objeto de la invención el uso de las dispersiones acuosas endurecibles por radiación según la invención para la preparación de recubrimientos, en particular de barnices y adhesivos.

Las dispersiones según la invención producen, después de eliminar el agua usando procedimientos habituales tales como calentamiento, radiación térmica, aire movido dado el caso secado y/o microondas, películas transparentes. Mediante la reticulación posterior inducida por radioquímica y/o radicales, las películas se endurecen dando revestimientos de barniz de una calidad particularmente buena y resistentes a productos químicos.

Para la polimerización inducida por radioquímica es adecuada la radiación electromagnética cuya energía, dado el caso con adición de fotoiniciadores adecuados, sea suficiente para realizar una polimerización por radicales de enlaces dobles de (met)acrilato.

5 La polimerización inducida por radioquímica se realiza preferentemente usando radiación con una longitud de onda inferior a 400 nm, tal como radiación UV, radiación de electrones, rayos X o rayos gamma. Es particularmente preferente la radiación UV, desencadenándose el endurecimiento con radiación UV en presencia de fotoiniciadores. En el caso de los fotoiniciadores se distingue en principio entre dos tipos, el unimolecular (tipo I) y el bimolecular (tipo II). Los sistemas de tipo I adecuados son, por ejemplo, compuestos de cetona aromáticos tales como benzofenonas en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michlers), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. Además son adecuados iniciadores del tipo II tales como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, por ejemplo óxido de 10 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres del ácido fenilglioílico, canfoquinona, α -aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas y α -hidroxialquilfenonas. Son preferentes fotoiniciadores que se incorporan fácilmente en agentes de recubrimiento acuosos. Dichos productos son, por ejemplo, Irgacure® 500 (una mezcla de benzofenona (1-hidroxiciclohexil)fenilcetona, empresa Ciba, Lampertheim, Alemania), Irgacure® 819 DW (óxido de fenilbis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina, empresa Ciba, Lampertheim, Alemania), Esacure® KIP EM (oligo-[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)-fenil]-propanona], empresa Lamberti, Aldizzate, Italia). También pueden usarse mezclas de estos compuestos.

20 Para incorporar los fotoiniciadores también pueden usarse disolventes polares tales como, por ejemplo, acetona e isopropanol.

Ventajosamente, el endurecimiento con radiación UV (endurecimiento UV) se lleva a cabo de 30 a 70 °C, porque a temperaturas más elevadas se aumenta tendencialmente el grado de reacción de grupos (met)acrilato. Esto puede tener como consecuencia mejores propiedades de resistencia. De todas las maneras, en el endurecimiento UV se debe tener en cuenta una posible sensibilidad a la temperatura del sustrato, de modo que se deben determinar las 25 condiciones de endurecimiento óptimas para una combinación determinada de agente de recubrimiento y sustrato en ensayos previos realizados por el experto.

El emisor o los emisores de radiación que desencadenan la polimerización por radicales pueden estar, a este respecto, fijos y el sustrato recubierto se hace pasar usando dispositivos habituales adecuados frente al emisor de radiación o bien los emisores de radiación se pueden mover usando dispositivos habituales, estando fijos los 30 sustratos recubiertos durante el endurecimiento. También es posible llevar a cabo la irradiación, por ejemplo, en cámaras, en la que el sustrato recubierto se introduce en la cámara, a continuación se conecta la irradiación durante un periodo determinado y después de la irradiación el sustrato se retira de nuevo de la cámara.

Dado el caso, se endurece en atmósfera de gas inerte, es decir, con exclusión de oxígeno, para evitar la inhibición de la reticulación radical por oxígeno.

35 Si se realiza el endurecimiento termorradicalmente, son adecuados peróxidos acuosos o emulsiones acuosas de iniciadores no hidrosolubles. Estos formadores de radicales pueden combinarse de un modo conocido con aceleradores.

Las dispersiones de poliuretano acuosas endurecibles por radiación según la invención pueden aplicarse usando técnicas habituales sobre los distintos sustratos, preferentemente mediante pulverización, rodillo, chorreado, 40 prensado, con rasqueta, mediante vertido, con brocha o mediante inmersión.

Con las dispersiones de poliuretano acuosas endurecibles por radiación pueden barnizarse o recubrirse básicamente todos los sustratos. Los sustratos preferentes se seleccionan del grupo constituido por sustratos minerales, madera, productos derivados de la madera, muebles, parquet, puertas, marcos de ventanas, objetos 45 metálicos, plásticos, papel, cartón, corcho, sustratos minerales, textiles o cuero. Son adecuados a este respecto como imprimación y/o como capa de cubrición. Adicionalmente las dispersiones acuosas endurecibles por radiación según la invención también se usan en adhesivos o como adhesivos, por ejemplo, en adhesivos de contacto, en adhesivos termoactivables o en adhesivos de recubrimiento.

Las dispersiones acuosas endurecibles por radiación según la invención pueden usarse solas, pero también en mezclas de aglutinantes con otras dispersiones. Éstas pueden ser dispersiones que también contienen grupos no saturados tales como, por ejemplo, dispersiones que contienen grupos polimerizables a base de poliéster, poliuretano, poliepoxi(met)acrilato, poliéter, poliamida, polisiloxano, policarbonato, epoxiacrilato, poliésteracrilato, poliuretanopoliacrilato y/o poliacrilato.

También pueden estar contenidas aquellas dispersiones a base de poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliamidas, polivinilésteres, poliviniléteres, polisiloxanos, policarbonatos y/o poliacrilatos en los sistemas de recubrimiento según 55 la invención, que presentan grupos funcionales tales como grupos alcoxisilano, grupos hidroxilo y dado el caso grupos isocianato presentes en forma bloqueada. Así pueden prepararse sistemas de curado dual que se pueden endurecer usando dos mecanismos diferentes.

5 También, para sistemas de curado dual pueden añadirse al sistema de recubrimiento según la invención, además, los denominados reticulantes. Se consideran preferentemente poliisocianatos no bloqueados y/o bloqueados, poliaziridinas, policarbodiimidias., así como resinas de melamina. Son particularmente preferentes poliisocianatos hidrofílicos no bloqueados y/o bloqueados para agentes de recubrimiento acuosos. Preferentemente se añade $\leq 20\%$ en peso, de modo particularmente preferente $\leq 10\%$ en peso de reticularmente sólido del contenido sólido del agente de recubrimiento.

10 También pueden estar presentes en los sistemas de recubrimiento según la invención dispersiones a base de poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliamidas, polisiloxanos, poliviniléteres, polibutadienos, poliisoprenos, cauchos clorados, policarbonatos, polivinilésteres, poli(cloruros de vinilo), poliacrilatos, a base de poliuretano-poliacrilato, poliesteracrilato, polieteracrilato, alquido, policarbonato, poliepoxi, epoxi(met)acrilato que no presentan ningún grupo funcional. Con ello puede reducirse el grado de densidad de reticulación, influir en el secado físico, por ejemplo, acelerándolo, o efectuarse una elastificación o también un ajuste de la adherencia.

15 A los agentes de recubrimiento que contienen los poliuretanoacrilatos acuosos endurecibles por radiación según la invención también se les puede añadir resinas reticulantes amínicas, a base de melamina o urea y/o poliisocianatos con grupos poliisocianato libres o bloqueados, a base de poliisocianatos que contienen grupos dado el caso hidrofílicos de hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato y/o toluilendiisocianato con estructuras uretano, uretdiona, iminoxadiazindiona, isocianurato, biuret y/o alofanato. Como reticulantes adicionales también son posibles carbodiimidias o poliaziridinas.

20 A los agentes de recubrimiento según la invención pueden añadirse, o bien dichos agentes pueden combinarse con, aglutinantes, coadyuvantes y aditivos conocidos en la tecnología de barnices tales como, por ejemplo, pigmentos, colorantes o agentes de mateado. Éstos son aditivos de nivelación y de humectación, aditivos de deslizamiento, pigmentos, incluidos pigmentos de efecto metálico, cargas, nanopartículas, partículas fotoprotectoras, aditivos antiamarilleo, espesantes y aditivos para reducir la tensión superficial.

25 Los recubrimientos según la invención son adecuados para recubrimientos de láminas, teniendo lugar entre el secado físico y el endurecimiento UV una conformación de la lámina recubierta.

Los agentes de recubrimiento según la invención son particularmente adecuados para aplicaciones de barnices transparentes sobre sustratos de madera y de plástico, en los que después del secado físico se produce una estabilidad de bloque y después del endurecimiento por radiación una buena resistencia frente a productos químicos.

30 También son particularmente adecuados los agentes de recubrimiento según la invención para aplicaciones en madera o plástico con un contenido de pigmentos $\geq 10\%$ en peso, con respecto a la formulación total. Si se produce, debido al alto contenido de pigmentos, una reacción no completa de los grupos endurecibles por radiación del sistema de recubrimiento durante el endurecimiento por radiación, se obtienen recubrimientos resistentes al bloqueo.

35 Los agentes de recubrimiento que contienen las dispersiones acuosas endurecibles con radiación según la invención a base de poliuretanoacrilato, así como reticulantes a base de resinas amínicas, poliisocianatos bloqueados, poliisocianatos no bloqueados, poliaziridinas y/o policarbodiimidias y/o una o varias dispersiones adicionales, son también un objeto de la presente invención.

40 También son objeto de la presente invención sustratos recubiertos con los agentes de recubrimiento según la invención.

Ejemplos

Procedimientos:

La determinación del peso molecular promedio en peso M_w de los poliuretanos usando cromatografía de permeación en gel se realizó sobre los sistemas siguientes:

Bomba	Hewlett Packard 1100 series II				
Inyector	Hewlett Packard 1100 series II				
Horno de columna	VDS-Optilab Jetstream 2 Plus				
Detector	Detector de índice de refracción, Hewlett Packard 1100 series II				
Columnas	1 ^a	PSS	HEMA	40	50 x 7,8mm
	2 ^a	PSS	HEMA	1000	300 x 7,8 mm
	3 ^a	PSS	HEMA	300	300 x 7,8 mm

ES 2 385 441 T3

	4 ^a	PSS	HEMA	40	300 x 7,8 mm
	5 ^a	PSS	HEMA	40	300 x 7,8 mm
Fase móvil	N,N-dimetilacetamida				
Caudal	0,6 ml/min				
Presión	10000 kPa				
Temperatura	30 °C				
Volumen de inyección	100 µl				
Concentración de la muestra	13,4 µl				
Peso molecular patrón	para PSS Polymer-Standard-Service GmbH, Mainz, Alemania				
Muestras moleculares [g/mol]	162; 374; 1620; 9130; 18100; 32500; 67500; 128000; 246000; 659000; 1000000				

Se realizó un seguimiento valorimétrico del contenido en NCO según la norma DIN 53185.

El contenido en sólidos de la dispersión de poliuretano se determinó gravimétricamente después de eliminar por evaporación todos los componentes no volátiles según la norma DIN 53216.

- 5 El tamaño de partícula promedio se determinó mediante espectroscopia de correlación láser.

El tiempo de vertido se determinó según la norma DIN 53211 usando un recipiente DIN de 4 mm.

- 10 Para determinar la estabilidad en almacenamiento de una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por radiación, se almacenó una muestra durante 7 días a 40 °C y a continuación se valoró la sedimentación, coagulación o formación de suero. La muestra fue estable en almacenamiento (e.o.), cuando se no se determinó ninguna alteración ópticamente después del almacenamiento.

Catalizadores para la síntesis de las dispersiones de poliuretano acuosas endurecibles por radiación:

Desmorapid Z: Dilaurato de dibutilestano de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania

Desmorapid SO: 2-Etilhexanoato de estaño (II) de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania

Borchikat 24: 2-Etilhexanoato de bismuto (III) de la empresa Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania

- 15 Borchikat 22: 2-Etilhexanoato de cinc (III) de la empresa Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania

VEXP 0519: Catalizador de titanio (IV) para aplicaciones 2C de la empresa Johnson Matthey, Londres, Reino Unido

VEXP 0588: Catalizador de circonio (IV) para aplicaciones 2C de la empresa Johnson Matthey, Londres, Reino Unido

- 20 VEXP 0584: Catalizador de circonio (IV) para aplicaciones 2C de la empresa Johnson Matthey, Londres, Reino Unido

Abreviaturas usadas:

CS: contenido en sólidos, TPP: tamaño de partícula promedio, TV: tiempo de vertido, Mw: peso molecular promedio en peso, e.o.: en orden, n.d.: no determinado

- 25 **1) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por radiación catalizada con DBTL (ejemplo comparativo)**

- 30 Se disolvieron 400,6 partes del poliesteracrilato Laromer® PE 44 F (BASF AG, Ludwigshafen, Alemania), componente A), 5,4 partes de hexanodiol, componente B), 34,0 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente C), 77,2 partes de hexametildiisocianato, componente D), 66,6 partes de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, componente D) y 0,63 partes (1,0 mmol) de Desmorapid Z (dilurato de dibutilestano de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) en 190 partes de acetona y se hicieron reaccionar con agitación a 60 °C hasta un contenido en NCO del 1,7 % en peso (valor teórico 1,7 % en peso). A continuación se realizó la neutralización añadiendo 20,2 partes de trietilamina y agitando. La solución transparente se incorporó con agitación a 950 partes de agua. Se añadió una mezcla de 8,4 partes de etilendiamina, componente E, y 24,0 partes de agua a la dispersión con agitación. A continuación se eliminó por destilación la acetona de la dispersión con un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por radiación UV 1) con un contenido en
- 35

sólidos (CS) del 39,8 % en peso, un tiempo de vertido (TV) de 24 s, un tamaño de partícula promedio (TPP) de 80 nm y un valor del pH de 8,4. La cromatografía de permeación en gel mostró un peso molecular promedio en peso M_w para el poluretano-acrilato dispersado de $2,00 \cdot 10^5$ g/mol.

5 Los ejemplos 2) a 18) siguientes se llevaron a cabo de un modo análogo al ejemplo 1), aunque con otros catalizadores y dado el caso con adición de ácido.

Ejemplo	1) (comparativo)	2) (comparativo)	3) (comparativo)	4) (comparativo)
Catalizador F)	0,63g (1,0 mmol) de Desmorapid Z	0,64g (1,0 mmol) de Borchikat 24	0,11 g (1,0 mmol) de 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octano	0,10 g(1,0 mmol) de trietilamina
Ácido G)	-	-	-	-
CS	39,8 %	38,7 %	38,3 %	39,7 %
TPP [nm]	80	177	198	171
pH	8,4	8,2	8,0	8,5
TV [s]	24	24	13	92
M_w [g/mol]	$2,00 \cdot 10^5$	$3,61 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^4$	n.d.
Estabilidad en almacenamiento después de 7 días a 40 °C	e.o.	Sedimentación	Sedimentación	n.d.

Ejemplo	5) (comparativo)	6) (comparativo)	7) (comparativo)	8) (comparativo)
Catalizador F)	0,35 g (1,0 mmol) de Borchikat 22	0,39 g (1 mmol) de VEXP 0588	0,39 g (1 mmol) de VEXP 0584	0,49 g (1 mmol) de VEXP 0519
Ácido G)	-	-	-	-
CS	41,7 %	39,9 %	39,4 %	38,7 %
TPP [nm]	248 (Sedimentación)	57	60	122
pH	8,4	8,8	8,8	8,6
TV [s]	19	155	107	87
M_w [g/mol]	$9,41 \cdot 10^3$	n.d.	n.d.	$1,53 \cdot 10^4$
Estabilidad en almacenamiento después de 7 días a 40 °C	n.d.	n.d.	n.d.	e.o.

10 Los ejemplos 2) a 8) muestran que los catalizadores de uretanización alternativos, tal como se conocen de aplicaciones 2C, no son adecuados para reemplazar el DBTL del ejemplo 1). Entre los mismos también se encuentra el 2-etilhexanoato de bismuto (III), ejemplo 2). Los ejemplos 2), 3), 5) y 8) presentan todos, en comparación con el ejemplo 1), un peso molecular promedio en peso M_w más reducido, y como consecuencia un TPP superior y dado el caso una estabilidad en almacenamiento insuficiente a temperatura elevada. Los ejemplos 4), 6) y 7) fueron muy viscosos y no especialmente con partículas finas y no logran la calidad del ejemplo 1).

Ejemplo	9) (según la invención)	10) (según la invención)	11) (según la invención)	12) (según la invención)
Catalizador F)	0,64 g (1,0 mmol) de Borchikat 24			
Ácido G)	0,04 g (0,2 mmol) de éster di-(n-butílico) del ácido fosfórico	0,10 g (0,5 mmol) de éster di-(n-butílico) del ácido fosfórico	0,21 g (1,0 mmol) de éster di-(n-butílico) del ácido fosfórico	0,42 g (2,0 mmol) de éster di-(n-butílico) del ácido fosfórico
CS	39,3 %	39,1 %	37,7 %	37,8 %
TPP [nm]	43	40	36	43
pH	8,0	8,4	8,9	8,6
TV [s]	38	42	54	48
M_w [g/mol]	$1,73 \cdot 10^5$	$2,04 \cdot 10^5$	$4,88 \cdot 10^5$	$3,92 \cdot 10^5$
Estabilidad en almacenamiento después de 7 días a 40 °C	e.o.	e.o.	e.o.	e.o.

- 5 Los ejemplos 9) a 12) según la invención muestran que la combinación de 2-etilhexanoato de bismuto (III) y el ácido fuerte éster di-(n-butílico) del ácido fosfórico producen resultados comparables en TPP, TV y Mw con el ejemplo 1). Los ejemplos 9) a 12) según la invención muestran que a cantidades similares de sal de bismuto y cantidades crecientes de ácido aumenta el peso molecular promedio en peso Mw del poliuretanoacrilato y la finura de partícula de la dispersión de poliuretano acuosa endurecible por radiación y a cantidades equimolares de sal de bismuto y ácido se logra su máximo. En caso de un exceso de ácido, en comparación con la sal de bismuto, disminuye de nuevo el peso molecular promedio en peso Mw.

Ejemplo	13) (según la invención)	14) (según la invención)	15) (según la invención)
Catalizador F)	0,40 g (1,0 mmol) de citrate de bismuto (III)	0,73 g (1,0 mmol) de neodecanoato de bismuto (III)	0,64 g (1,0 mmol) de Borchikat
Ácido G)	0,04 g (0,2 mmol) de éster di-(n-butílico) del ácido fosfórico	0,04 g (0,2 mmol) de éster di-(n-butílico) del ácido fosfórico	0,02 g (0,2 mmol) de ácido metanofosfónico
CS	38,4 %	37,1 %	39,4 %
TPP [nm]	42	32	45
pH	8,8	8,8	8,6
TV [s]	56	86	73
Mw [g/mol]	2,40*10 ⁵	4,89*10 ⁵	4,37*10 ⁵
Estabilidad en almacenamiento después de 7 días a 40 °C	e.o.	e.o.	e.o.

- 10 Los ejemplos 13) a 15) según la invención muestran que otras sales de bismuto (III) y otros ácidos fuertes también muestran el mismo efecto que en el ejemplo 9).

Ejemplo	16) (comparativo)	17) (comparativo)	18) (comparativo)
Catalizador F)	0,41 g (1,0 mmol) de Desmorapid SO	0,41 g (1,0 mmol) de Desmorapid SO	0,41 g (1,0 mmol) de Desmorapid SO
ÁcidoG)	-	0,04 g (0,2 mmol) de éster di-(n-butílico) del ácido fosfórico	0,20 g (1,0 mmol) de éster di-(n-butílico) del ácido fosfórico
CS	40,1 %	40,5 %	41,1 %
TPP [nm]	93	120	191
pH	8,6	8,8	8,8
TV [s]	89	27	18
Mw [g/mol]	1,81*10 ⁵	8,17*10 ⁴	4,31*10 ⁴
Estabilidad en almacenamiento después de 7 días a 40 °C	e.o.	e.o.	Sedimentación

- 15 Los ejemplos 16) a 18) muestran que la adición de un ácido fuerte al 2-etilhexanoato de estaño (II) no presenta el mismo efecto que en los ejemplos 9) a 11). Los resultados muestran incluso que con cantidades crecientes de ácido el peso molecular promedio en peso Mw disminuye.

19) Preparación de un poliéster (componente B)

Se calentaron conjuntamente con agitación a 190 °C 6574 partes de ácido isoftálico, 1327 partes de trimetilolpropano, 7207 partes de neopentilglicol y 4 partes de Fascat® 4100 (ácido butilestannónico, Arcema Inc.,

Philadelphia, PA, EEUU). Esta temperatura se mantuvo hasta que se hubo alcanzado un índice de acidez inferior a 1,5 mg de KOH/g de sustancia. Se obtuvo un poliéter con una funcionalidad promedio de 2,3 y un índice de hidroxilo de 365 mg de KOH/g de sustancia.

20) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por radiación

5 A una mezcla de 2236 partes de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, componente D, 2244 partes de Desmodur® N 3300 (HDI-trimerizado, Bayer AG, Leverkusen, Alemania), componente D y 0,75 partes de dilaurato de dibutilestano en 1519 partes de acetona se dosificaron a 60 °C 1595 partes de acrilato 2-hidroxiétilo, componente A, y después se agitó a 60 °C hasta alcanzar un contenido en NCO del 8,2 % en peso. A continuación se añadieron a 40 °C 1373 partes del poliéster del ejemplo 19), componente B, disuelto en 421 partes de acetona, 305 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente C y 0,75 partes de DBTL (1,18 mmol) y la mezcla se calentó a 60 °C con agitación. Después de alcanzar un contenido en NCO del 0,6 % en peso se enfrió a 40 °C y se realizó a continuación la neutralización con 147 partes de trietilamina. La solución transparente se añadió con agitación a 11350 partes de agua. Se añadió con agitación una mezcla de 43,6 partes de etilendiamina, componente E, y 100 partes de agua a la dispersión. A continuación se eliminó por destilación la acetona de la dispersión con un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por radiación UV 20) con un contenido en sólidos del 43 % en peso, un tamaño de partícula promedio de 132 nm y un valor del pH de 8,0. La cromatografía de permeación en gel de la dispersión mostró un peso molecular promedio en peso M_w de $1,68 \cdot 10^4$ g/mol.

21) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por radiación según la invención

20 La preparación se realizó según el ejemplos 20), pero se usaron en vez de DBTL 0,76 partes de Borchikat 24 (1,18 mmol) y 0,25 partes de éster di-(n-butílico) del ácido fosfórico (1,18 mmol). Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por radiación UV 21) con un contenido en sólidos del 42 % en peso, un tamaño de partícula promedio de 114 nm y un valor del pH de 8,7. La cromatografía de permeación en gel de la dispersión mostró un peso molecular promedio en peso M_w de $1,93 \cdot 10^4$ g/mol.

22) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por radiación

25 Se disuelven 468 g de Desmodur® N 3300 (trímero con unidades estructurales isocianurato a base de hexametildisocianato, Bayer MaterialScience, Alemania), componente D, 2,6 g de neopentilglicol, componente B, 34,8 g de ácido dimetilolpropiónico, componente C, 0,40 g de DBTL (0,60 mmol) y 0,4 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (inhibidor KB®) en 300 g de acetona y se homogeneizó. A 55 °C se dosificaron 204,2 g de acrilato de hidroxiétilo, componente A, de modo que la temperatura no sobrepasara los 65 °C. Después de alcanzar el valor teórico de NCO del 0,3 % en peso se añadió una solución de 3,0 g de etilendiamina, componente E, en 32 g de acetona y se agitó durante 30 minutos. Después de la adición de 19 g de trietilamina se añadieron 980 g de agua destilada para dispersar y la acetona se eliminó por destilación en un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por radiación UV 22) con un contenido en sólidos del 37 % en peso, un valor del pH de 7,9 y un tamaño de particular promedio de 97 nm. La cromatografía de permeación en gel de la dispersión mostró un peso molecular promedio en peso M_w de $3,43 \cdot 10^3$ g/mol.

23) Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por radiación según la invención

40 La preparación se realizó según el ejemplo 22), pero en vez de DBTL se usaron 0,40 partes de Borchikat 24 (0,60 mmol) y 0,13 partes de éster di-(n-butílico) del ácido fosfórico (0,60 mmol). Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa endurecible por radiación UV 23) con un contenido en sólidos del 39 % en peso, un tamaño de particular promedio de 103 nm y un valor del pH de 8,2. La cromatografía de permeación en gel de la dispersión mostró un peso molecular promedio en peso M_w de $3,31 \cdot 10^3$ g/mol.

Los ejemplos 21) y 23) muestran, en comparación con los ejemplos 20) y 22), que con la combinación 2-etilhexanoato de bismuto (III) y éster di-(n-butílico) del ácido fosfórico se pueden sintetizar casi las mismas dispersiones de poliuretano acuosas endurecibles por radiación que mediante la catálisis con DBTL.

45 Formulaciones para sistemas de barnices transparentes

	Barniz transparente [A-1, A-2] (partes en peso)
Dispersión UV (adaptada al 40 % de sólidos)	150
Butilglicol / agua (1:1)	12
Irgacure® 200 ¹	1,5
Agente de recubrimiento BYK®346 ²	0,3
Agente de espesamiento BYK® 425 ³	0,4
Total	164,2

Condiciones de aplicación y endurecimiento para sistemas de barnices transparentes

	Barniz transparente [A-1]	Barniz transparente [A-2]
Sustrato	Madera	Vidrio
Aplicación con rasquetas	Rasqueta de caja, 1 x 150 µm, película húmeda	Rasqueta de caja, 1 x 150 µm, película húmeda
Tiempo de ventilación	10 min, 50 °C	10 min, 50 °C
Endurecimiento	3,5 m/min ⁴ (Hg) ⁵	3,5 m/min ⁴ (Hg) ⁵
Después del endurecimiento UV, los sustratos recubiertos se almacenan (vidrio 1 h a temperatura ambiente en el secador) y a continuación se someten a los ensayos. ¹ una mezcla de benzofenona y (1-hidrociclohexil)fenilcetona de la empresa Ciba, Lampertheim, Alemania ² solución de un polidimetilsiloxano modificado con poliéter de la empresa BYK, Wessel, Alemania ³ solución de un poliuretano modificado con urea de la empresa BYK, Wessel, Alemania ⁴ para el ensayo de la reactividad se midió la dureza obtenida después del endurecimiento en segundos pendulares (según la norma DIN 53157) en función de las distintas velocidades de paso de cinta. Si la dureza pendular permanece también a velocidad de cinta más elevada en valores superiores a 100 segundos de péndulo, el recubrimiento posee una reactividad sobresaliente. Instalación UV de la empresa Barberän, modelo HOK - 6/2 (aprox. 80 W/cm)		

Datos para el análisis técnico de aplicación de sistemas de barnices transparentes

Examen técnico de aplicación	Ejemplo 1 (comparativo)	Ejemplo 9 (según la invención)	Ejemplo 10 (según la invención)	Ejemplo 11 (según la invención)
Transparencia ⁶ de la película, barniz transparente [A-2]	4-5	5	5	5
Estabilidad en almacenamiento: 50 °C/24 h	OK	OK	OK	OK
Estabilidad en almacenamiento: 40 °C/28 d	OK	OK	OK	OK
Resistencia al agua ⁷ , barniz transparente [A-1]	5	5	5	5
Resistencia al café ⁷ , barniz transparente [A-1]	5	5	5	5
Resistencia a etanol/agua (50 %) ⁷ , barniz transparente [A-1]	5	5	A	5
Resistencia al vino tinto ⁷ , barniz transparente [A-1]	5	5	5	5
Resistencia a etanol (98 %) ⁷ , barniz transparente [A-1]	4	5	4	5
Dureza pendular según König, barniz transparente [A-2] después de secado físico	14 s	13 s	14 s	15 s
Dureza pendular según König, barniz transparente [A-2] después de endurecimiento UV	152 s, 145 s	154 s, 140 s	155 s, 145 s	151 s, 140 s
Desprendimiento después de rayado ⁸ , barniz transparente [A-2]	5	5	5	5

5 La transparencia de la película se evaluó visualmente por medio de la aplicación de una película sobre una placa de vidrio y secado físico posterior:

Nota 5: transparente, sin turbidez o pérdida de brillo reconocible

Nota 4: con un ángulo de observación de aproximadamente 10 a 20° se puede apreciar una ligera pérdida de brillo

Nota 3: con un ángulo de observación de aproximadamente 45 a 80° se puede apreciar una ligera turbidez

Nota 2: turbidez clara

10 Nota 1: superficie mate o superficie granulada

Las propiedades de resistencia se valoraron después de 16 horas de carga mediante examen ocular óptico:

Nota 5: sin modificación visible (sin daños).

Nota 4: ligera modificación de brillo y tono de color, sólo visible cuando la fuente de luz incide en la superficie de ensayo sobre o cerca de la marca y se refleja directamente en el ojo del observador, o algunas marcas limitadas reconocibles (se distingue un anillo de hinchamiento o bien no se distingue ningún ablandamiento con la uña del dedo).

- 5 Nota 3: se observa una ligera marca en varios ángulos de visión, por ejemplo, se distingue una circunferencia o círculo casi completos (se distingue el anillo de hinchamiento, se distinguen huellas de arañazo de la uña del dedo)

Nota 2: marca fuerte, la estructura superficial, no obstante, permanece ampliamente inalterada. (anillo de hinchamiento cerrado, se pueden detectar huellas de arañazos).

- 10 Nota 1: marca fuerte, la estructura superficial, no obstante, permanece ampliamente inalterada, la marca ha penetrado hasta el sustrato.

Nota 0: marca fuerte, la estructura superficial está alterada o el material de la superficie está totalmente o parcialmente destruido o el papel de filtro se adhiere a la superficie.

El desprendimiento después del rayado se analiza mediante rayado con una moneda. No se distingue ningún desprendimiento en el sitio del rayado, por lo que este resultado se valora como excelente (nota 5).

- 15 El ensayo técnico de aplicación del aglutinante de los ejemplos 9, 10 y 11 muestra en barniz transparente que en relación con el barniz transparente preparado a partir de aglutinantes catalizados con DBTL del ejemplo 1, se logran los mismos buenos resultados.

REIVINDICACIONES

1. Dispersiones acuosas exentas de estaño endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos (i), **caracterizadas porque** el poliuretanoacrilato (i) contiene como componentes
- 5 A) uno o varios compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo insaturado polimerizable por radicales,
- B) uno o varios compuestos distintos de A) con al menos un grupo reactivo frente a isocianato,
- C) uno o varios compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y, adicionalmente, al menos un grupo con actividad hidrofílica,
- D) uno o varios poliisocianatos orgánicos,
- 10 que se hacen reaccionar en presencia de
- F) sal(es) de bismuto (III) y
- G) un ácido con una $pK_a < 2,5$.
2. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** está presente un componente E) con al menos un grupo reactivo frente a isocianato que es diferente de A) a D).
- 15 3. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos (i) según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** la dispersión acuosa contiene como componente (ii) un diluyente reactivo con al menos un grupo polimerizable por radicales.
4. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas porque** el componente F) es uno o varios carboxilatos de bismuto (III).
- 20 5. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas porque** el componente F) es al menos un componente seleccionado del grupo constituido por neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto (III) y citrato de bismuto (III).
6. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas porque** el componente G) es al menos un componente seleccionado del grupo constituido por éster di-(n-butílico) del ácido fosfórico, ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico.
- 25 7. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas porque** el componente F) está presente en cantidades de 1 a 30000 ppm (con respecto al contenido sólido de la dispersión de poliuretano acuosa endurecible por radiación (i)) y como componente G) está incluido del 10 al 300 % molar de ácido (con respecto a la cantidad de componente F usado).
- 30 8. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizadas porque** se usa el 100 % molar de componente G) con respecto al componente F).
9. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizadas porque** los poliuretanoacrilatos (i) presentan un peso molecular promedio en peso M_w de 10^3 a 10^6 g/mol.
- 35 10. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizadas porque** el componente A) es al menos un componente seleccionado del grupo constituido por poliéster(met)acrilatos hidroxifuncionalizados, poliéter(met)acrilatos, poliéster(met)acrilatos, epoxi(met)acrilatos, 2-hidroxietil(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato, pentaeritritoltriacrilato y dipentaeritritolpentacrilato.
11. Dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizadas porque** la relación molar de grupos isocianato de D) con respecto a grupos reactivos frente a isocianato de A), B) y C) es de 0,8 : 1 a 2,5 : 1.
- 40 12. Procedimiento para la preparación de las dispersiones acuosas endurecibles por radiación a base de poliuretanoacrilatos según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** mediante la reacción de los componentes A) a C) en una o varias etapas de reacción con el componente D) en presencia de los componentes F) y G) se obtiene un poliuretanoacrilato (i), pudiendo añadirse un agente de neutralización para generar los grupos iónicos necesarios para la dispersión antes, durante o después de la preparación del producto de adición de A) a D), seguido de una etapa de dispersión mediante la adición de agua al producto de adición de A) a D) o la transformación del producto de adición de A) a D) en una preparación acuosa, pudiendo realizarse antes, durante o después de la dispersión un alargamiento de cadena por medio del componente E).
- 45 13. Uso de las dispersiones acuosas endurecibles por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 11 para la preparación de recubrimientos, en particular de barnices y adhesivos.
- 50

14. Agentes de recubrimiento que contienen las dispersiones acuosas endurecibles con radiación según la invención según una de las reivindicaciones 1 a 11 a base de poliuretanoacrilato, así como reticulantes a base de resinas amínicas, poliisocianatos bloqueados, poliisocianatos no bloqueados, poliisocianatos hidrofílicos, poliaziridinas y/o policarbodiimidas y/o una o varias dispersiones adicionales.

5 **15.** Sustrato recubierto con agentes de recubrimiento según la reivindicación 14.