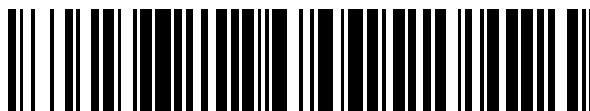


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 810**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/08** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

**C08G 18/67** (2006.01)

**C09D 175/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10001017 .2**

96 Fecha de presentación: **02.02.2010**

97 Número de publicación de la solicitud: **2218739**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.08.2010**

54

Título: **Sistemas de recubrimiento acuosos a base de acrilatos de uretano secos físicos**

30

Prioridad:

**13.02.2009 DE 102009008949**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:

**14.12.2012**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**14.12.2012**

73

Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)  
51368 Leverkusen, DE**

72

Inventor/es:

**SOMMER, STEFAN;  
BLUM, HARALD y  
LIPPEMEIER, JÜRGEN**

74

Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 392 810 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

Sistemas de recubrimiento acuosos a base de acrilatos de uretano secos físicos

5 La presente invención describe sistemas de recubrimiento curables por radiación a base de dispersiones de poliuretano acuosas, un procedimiento para su preparación, el uso de los sistemas de recubrimiento como barnices y/o adhesivos, así como objetos y sustratos provistos de estos barnices y/o adhesivos

10 Los sistemas de recubrimiento acuosos curables por radiación a base de polímeros de poliuretano se usan en el recubrimiento, entre otras cosas, de madera, plásticos y cuero y destacan por múltiples propiedades positivas, como buena resistencia a productos químicos y estabilidad mecánica. Una ventaja especial es el curado en segundos de la capa superficial de poliuretano por reticulación cruzada de los dobles enlaces etilénicos contenidos en el polímero con ayuda de radiación de alta energía.

15 Para muchas aplicaciones como, por ejemplo, en el barnizado de madera/mobiliario o de plástico, un intenso secado físico después de la eliminación por evaporación del agua y antes del curado por radiación desempeña una función extraordinariamente importante. Así, los recubrimientos que después de la eliminación por evaporación del agua están secos al tacto y son resistentes al bloqueo y todavía no han sido curados por radiación ya pueden pulirse, apilarse y someterse a muchas cargas mecánicas diferentes.

20 Para barnices pigmentados resulta otra ventaja importante cuando los recubrimientos ya están secos al tacto y son resistentes al bloqueo incluso en el estado no curado por radiación. Los pigmentos como, por ejemplo, el dióxido de titanio dispersan y absorben la radiación UV y a alto contenido de pigmento pueden proporcionar que la polimerización inducida por radiación transcurra incompletamente en capas de barniz más profundas. En sistemas que todavía son pegajosos antes del curado por radiación, esto conduce además a que después del curado por radiación se encuentre una capa blanda o todavía viscosa debajo de la capa superior curada. La consecuencia es una mala adhesión al sustrato y malas resistencias a productos químicos y agentes colorantes. Si la capa inferior de un barniz pigmentado es dura y no pegajosa por sí misma a pesar del curado por radiación insuficiente, mejorarán tanto la adhesión como también las resistencias.

25 Los requisitos a los modernos sistemas de recubrimiento son muy variados. Por tanto, no sólo es ventajoso que los sistemas de recubrimiento curables por radiación estén secos al tacto y sean resistentes al bloqueo después del secado físico, sino más bien que después del curado por radiación se obtenga una película que destaque por altas resistencias químicas y buena capacidad de carga mecánica.

30 En el documento EP-A 753531 se describen dispersiones de acrilato de uretano a base de acrilatos de poliéster y poliepoxi que contienen grupos hidroxilo. Aunque las películas aquí descritas son físicamente secantes, el secado físico deberá ser todavía más fuerte para muchas aplicaciones. Además, las películas muestran debilidades a los disolventes después del curado por radiación.

35 Las dispersiones de poliuretano curables por radiación acuosas a base de acrilatos de poliéster y poliéter que contienen grupos hidroxilo se encuentran en el documento EP-A 872502. Los sistemas de recubrimiento conducen a películas físicamente secantes que después del curado por radiación presentan una dureza del péndulo insuficiente. Las resistencias a los disolventes también son insuficientes.

40 En el documento EP-A 942022 se describen dispersiones de acrilato de uretano a base de acrilatos de poliéster, poliéter o poliuretano que contienen grupos hidroxilo en combinación con acrilatos de poliepoxi. Los sistemas de recubrimiento descritos conducen a barnices transparentes físicamente secantes. Las resistencias a reactivos colorantes y disolventes no son suficientes, especialmente en formulaciones con alta carga de pigmento.

45 En las tres patentes anteriormente mencionadas se usan, entre otros, poliolésteres. Éstos se usan preferiblemente como componentes estructurales flexibilizantes, construyendo los poliésteres a partir polioles y/o diácidos de cadenas largas y alifáticos. Aquellos poliolésteres flexibilizantes conducen como unidades estructurales en una dispersión de poliuretano curable por radiación a un bajo secado físico y a resistencias ineficientes a reactivos colorantes y disolventes, especialmente en formulaciones pigmentadas.

50 El documento EP1070732 A1 se refiere a dispersiones acuosas de una mezcla de un poliuretano con un prepolímero de (met)acrilato curable por radiación. El Ejemplo 1 del documento EP1070732 A1 describe la preparación de esta dispersión acuosa curable por UV: se hacen reaccionar un polidioléster de ácido adípico y ácido isoftálico, así como 1,6-hexanodiol, ácido dimetilol-propiónico, etilenglicol y tolulendiisocianato a 80 °C en metiletilcetona. Luego se añaden Laromer TM LR 8982 (acrilato de polieterol modificado de bajo viscosidad con un índice de hidroxilo de 70 mg de KOH/g) e inmediatamente después agua. Se obtiene una dispersión de poliuretano acuosa curable por UV.

Era objetivo proporcionar sistemas de recubrimiento curables por radiación que hicieran posible un rápido secado físico, fueran muy resistentes al bloqueo después del secado e hicieran posible películas muy duras y resistentes a los productos químicos después del curado por radiación. Pero las películas no deberán ser frágiles ni suficientemente flexibles. Esto será válido para barnices transparentes y pigmentados.

5 Se encontró sorprendentemente que las dispersiones acuosas curables por radiación de acrilatos de poliuretano dan recubrimientos resistentes al bloqueo después de un corto tiempo de secado cuando éstas contienen poliésteres a base de ácidos di- y/o tricarbónicos aromáticos y dioles alifáticos con 2 a 4 átomos de carbono o trioles alifáticos. Además, las películas de estas dispersiones alcanzan una alta dureza del péndulo tanto en el barniz transparente como también como barniz pigmentado después del curado por radiación y han demostrado ser muy resistentes a productos químicos y agentes colorantes.

10 La invención se refiere a dispersiones acuosas curables por radiación a base de acrilatos de poliuretano (i) que contienen como componentes estructurales

A) uno o varios compuestos oligoméricos o poliméricos con al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo copolimerizable por radicales,

15 B) dado el caso uno o varios compuestos monoméricos distintos de A con una función hidroxil y al menos un grupo (met)acrilato,

C) poliésteres que pueden obtenerse a partir de

C1) dioles alifáticos con 2 a 4 átomos de carbono entre las dos funciones OH y/o los trioles alifáticos y

20 C2) ácidos di- y/o tricarbónicos aromáticos,

D) dado el caso polioles distintos de A a C,

E) uno o varios compuestos con al menos un grupo reactivo con isocianato y adicionalmente grupos no iónicos, iónicos o capacitados para la formación de grupos iónicos que actúan de forma dispersante para la dispersión de poliuretano,

25 F) poliisocianatos orgánicos,

G) dado el caso compuestos distintos de A a E con al menos un grupo reactivo con isocianato.

"(Met)acrilato" se refiere en el marco de esta etapa a funciones acrilato o metacrilato correspondientes o a una mezcla de ambas.

30 Opcionalmente, la dispersión contiene un componente ii, tratándose de diluyentes reactivos que presentan al menos un grupo polimerizable por radicales.

El componente estructural A y dado el caso B y/o dado el caso el componente ii se usan a este respecto en cantidades tales que el contenido de dobles enlaces copolimerizables por radicales ascienda a entre 0,5 y 6,0, preferiblemente a entre 1,0 y 5,5, con especial preferencia a entre 1,5 y 5,0 mol/kg de constituyentes no acuosos de la dispersión.

35 El componente estructural C se usa al 5-75, preferiblemente al 10-50, con especial preferencia al 15-40 % en peso, sumando los componentes A a G el 100 % en peso.

El componente ii se usa al 0-65, preferiblemente al 0-40, con especial preferencia al 0-35 % en peso, sumando los componentes i y ii el 100 % en peso.

40 El componente A contiene compuestos oligoméricos o poliméricos con al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo copolimerizable por radicales.

Estos oligómeros y polímeros que contienen grupos insaturados son, por ejemplo, (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliéter-éster, poliésteres insaturados con unidades estructurales de éter alílico, (met)acrilatos de poliepoxi y combinaciones de los compuestos mencionados.

45 De los (met)acrilatos de poliéster, como componente A se usan los (met)acrilatos de poliéster que contienen grupos hidroxilo con un índice de OH en el intervalo de 15 a 300 mg de KOH/g sustancia, preferiblemente de 60 a 200 mg de KOH/g de sustancia. En la preparación de los (met)acrilatos de poliéster con funcionalidad hidroxil (A) pueden

usarse en total 7 grupos de constituyentes monoméricos.

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

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

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

20 El cuarto grupo (d) contiene ácidos dicarboxílicos con un peso molecular en el intervalo de 104 a 600 g/mol y/o sus anhídridos. Ácidos dicarboxílicos preferidos y sus anhídridos se seleccionan del grupo de ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, anhídrido de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico, dímeros hidrogenados de los ácidos grasos, como se enumeran bajo el sexto grupo (f).

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

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

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

30 Los (met)acrilatos de poliéster que contienen grupos hidroxilo (A) adecuados contienen el producto de reacción de al menos un constituyente del grupo (a) o (b) con al menos un constituyente del grupo (d) o (e) y al menos un constituyente del grupo (g).

35 Constituyentes especialmente preferidos del grupo (a) se seleccionan 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. Constituyentes preferidos del grupo (b) se seleccionan del grupo de glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o el producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano con 4 moles de óxido de etileno. Constituyentes especialmente preferidos de los grupos (d) o (e) se seleccionan del grupo de anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido dodecanodioico, dímeros hidrogenados de ácidos grasos como se enumeran en el grupo 6º (f) y anhídrido de ácido trimelítico. El constituyente preferido del grupo (g) es ácido acrílico.

45 Dado el caso, en estos (met)acrilatos de poliéster también pueden incorporarse grupos de acción dispersante conocidos en general por el estado de la técnica. Así, como componentes de alcohol pueden usarse en parte polietilenglicoles y/o metoxipolietilenglicoles. Como compuestos pueden usarse polietilenglicoles, polipropilenglicoles y sus copolímeros de bloques iniciados con alcoholes, así como los éteres monometílicos de estos poliglicoles. Es especialmente adecuado el éter monometílico de polietilenglicol con un peso molecular en el intervalo de 500-1500 g/mol.

50 Además, después de la esterificación es posible hacer reaccionar una parte de los grupos carboxilo no esterificados todavía libres, especialmente los del ácido (met)acrílico, con mono-, di- o poliepóxidos. Como epóxidos se prefieren los éteres glicidílicos de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol y/o butanodiol monoméricos, oligoméricos o poliméricos o sus derivados etoxilados y/o propoxilados. Esta reacción puede usarse especialmente para elevar el índice de OH del (met)acrilato de poliéster, ya que en la reacción de epóxido-ácido se forma respectivamente un grupo OH. El índice de acidez del producto resultante se encuentra entre 0 y 20 mg de KOH/g, preferiblemente entre 0 y 10 mg

de KOH/g y con especial preferencia entre 0 y 5 mg de KOH/g de sustancia. La reacción se cataliza preferiblemente por catalizadores como trifenilfosfina, tioglicol, halogenuros de amonio y/o fosfonio y/o compuestos de circonio o estaño como etilhexanoato de estaño (II).

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

10 Como componente A también son adecuados (met)acrilatos de poliéster que contienen grupos hidroxilo que proceden de la reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con poliéteres; así, por ejemplo, homopolímeros, copolímeros o copolímeros de bloques de óxido de etileno, óxido de propileno y/o tetrahidrofurano sobre moléculas de iniciador con funcionalidad hidroxilo y/o amino discretionales como, por ejemplo, trimetilolpropano, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, pentaeritritol, neopentilglicol, butanodiol y hexanodiol.

15 Como componente A) también son adecuados los (met)acrilatos de epoxi que contienen grupos hidroxilo en sí conocidos con un índice de OH en el intervalo de 20 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente de 100 a 280 mg de KOH/g, con especial preferencia de 150 a 250 mg de KOH/g, o (met)acrilatos de poliuretano que contienen grupos hidroxilo con un índice de OH en el intervalo de 20 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente de 40 a 150 mg de KOH/g, con especial preferencia de 50 a 100 mg de KOH/g. Aquellos compuestos también se describen en la página 37 a 56 en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres. Los (met)acrilatos de epoxi que contienen grupos hidroxilo se basan especialmente en productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con epóxidos (compuestos de glicidilo) de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol y/o butanodiol monoméricos, oligoméricos o poliméricos o sus derivados etoxilados y/o propoxilados.

20

25 Oligómeros y polímeros (A) que contienen grupos insaturados preferidos son compuestos seleccionados del grupo de los (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéster-éster y (met)acrilatos de poliepoxi, que además de los grupos insaturados también presentan grupos hidroxilo.

30 El componente B contiene alcoholes que contienen grupos (met)acrilato con funcionalidad monohidroxilo. En el caso de aquellos alcoholes que contienen grupos (met)acrilato con funcionalidad monohidroxilo se trata, por ejemplo, de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, modificaciones alargadas con caprolactona de (met)acrilato de 2-hidroxietilo como Pemcure® 12A (Cognis, GE), (met)acrilato de 2-hidroxi-2-propilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxio-2,2-dimetilpropilo, los de media di-, tri- o penta(met)acrilatos con funcionalidad monohidroxilo de alcoholes polihidroxílicos como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, trimetilolpropano etoxilado, propoxilado o alcoxilado, glicerina, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol o sus mezclas industriales.

35 Además, también pueden usarse alcoholes que pueden obtenerse a partir de la reacción de ácidos que contienen dobles enlaces con compuestos de epóxido monoméricos que dado el caso contienen dobles enlaces como alcoholes que contienen grupos (met)acrilato con funcionalidad monohidroxilo. Los productos de reacción preferidos se seleccionan del grupo de ácido (met)acrílico con (met)acrilato de glicidilo o el éster glicídico de ácido monocarboxílico saturado terciario. Ácidos monocarboxílicos saturados terciarios son, por ejemplo, ácido 2,2-dimetilbutírico, ácido etilmetilbutírico, etilmetilpentanoico, etilmetilhexanoico, etilmetilheptanoico y/o etilmetiloctanoico.

40

Como alcoholes que contienen grupos (met)acrilato con funcionalidad monohidroxilo se prefieren especialmente (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-2-propilo, triacrilato de pentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol y el producto de adición de éster glicídico de ácido etilmetilheptanoico con ácido (met)acrílico y sus mezclas industriales.

45 Se prefiere muy especialmente (met)acrilato de 2-hidroxietilo.

Los alcoholes que contienen grupos (met)acrilato con funcionalidad monohidroxilo (B) pueden usarse por sí mismos como también como mezclas.

50 En el caso del componente C se trata de poliésteres con funcionalidad hidroxilo que se construyen a partir de dioles alifáticos con 2 a 4 carbonos entre las dos funciones OH (componente C1) como, por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol y/o 1,4-butanodiol y/o trioles alifáticos (componente C1) como, por ejemplo, trimetilolletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, glicerina y/o aceite de ricino, así como ácidos di- y/o tricarboxílicos aromáticos (componente C2) como, por ejemplo, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y/o ácido trimelítico, así

como los anhídridos de los ácidos mencionados.

Los di- y/o triácidos aromáticos (C2) también pueden presentarse en mezcla con diácidos insaturados alifáticos como, por ejemplo, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido tetrahidroftálico y/o anhídrido de ácido tetrahidroftálico.

- 5 Como unidades estructurales para los poliolésteres (C) se prefieren 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerina y/o aceite de ricino (C1), así como ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico y/o ácido tereftálico (C2).

Como unidades estructurales para los poliolésteres (C) se prefieren especialmente 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol y/o trimetilolpropano (C1), así como ácido isoftálico y/o ácido tereftálico (C2).

- 10 El componente estructural C presenta un índice de OH de 20 a 500, preferiblemente 40 a 400, y con especial preferencia 70 a 390 mg de KOH/g de sustancia.

El componente D contiene mono-, di- y/o trioles monoméricos con respectivamente un peso molecular de 32 a 240 g/mol 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-ciclohexandimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), (éster 2,2-dimetil-3-hidroxipropílico de) ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropiónico, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano y/o trimetilolbutano. Se prefieren neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol y/o trimetilolpropano.

- 20 Además, el componente D puede contener compuestos con funcionalidad hidroxil oligoméricos y/o poliméricos, si bien estos se prefieren menos ya que mediante éstos se alcanza una flexibilización que anula de nuevo al menos en parte el efecto endurecedor del componente C). Estos compuestos con funcionalidad hidroxil oligoméricos y/o poliméricos son, por ejemplo, poliésteres, policarbonatos, poliéteres C2, C3 y/o C4, poliéter-ésteres, policarbonato-poliésteres con una funcionalidad de 1,0 a 3,0, respectivamente con un promedio en peso de la masa molar  $M_w$  en el intervalo de 300 a 4000, preferiblemente 500 a 2500 g/mol.

Los poliésteralcoholes con funcionalidad hidroxil son aquellos a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o cicloalifáticos con di- y trioles monoméricos como ya se enumeraron como componente D, así como poliésteralcoholes a base de lactona.

- 30 Los polieteroles con funcionalidad hidroxil pueden obtenerse, por ejemplo, por polimerización de éteres cíclicos o por reacción de óxidos de alquileo con una molécula de iniciador.

Los policarbonatos con funcionalidad hidroxil son policarbonatos terminados en hidroxilo, los policarbonatos accesibles por reacción de dioles, dioles o bisfenoles modificados con lactona, por ejemplo, bisfenol A, con fosgeno o diésteres de ácido carbónico como carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo.

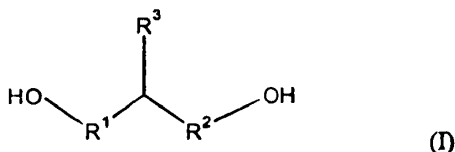
- 35 El componente (E) comprende grupos iónicos que pueden ser de naturaleza catiónica o aniónica y/o grupos hidrófilos no iónicos. Los compuestos de acción catiónica, aniónica o no iónicamente dispersante son aquellos que contienen, por ejemplo, grupos sulfonio, amonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato, fosfonato o los grupos que pueden convertirse en los grupos previamente mencionados por la formación de sales (grupos potencialmente iónicos) o grupos poliéter y que pueden incorporarse en las macromoléculas por grupos reactivos con isocianato presentes. Grupos reactivos con isocianato preferiblemente adecuados son grupos hidroxilo y amino.

- 40 Compuestos aniónicos o potencialmente aniónicos (E) adecuados son, por ejemplo, ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)-alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiaminopropil- o butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamin-etilsulfónico, 45 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 isofofundiamina (1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano o IPDA) y ácido acrílico (documento EP-A 916 647, Ejemplo 1), el aducto de bisulfito de sodio a 2-buten-1,4-diol, poliétersulfonato, así como el aducto propoxilado de 2-butenodiol y  $\text{NaHSO}_3$ , como se describe en el documento DE-A 2 446 440 en la página 5-9, fórmula I-III. Unidades estructurales catiónicas 50 o convertibles en grupos catiónicos adecuadas son, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 2-propanolamina, dipropanolamina, tripropanolamina, N-metiletanolamina, N-metildietanolamina y N,N-dimetiletanolamina.

Compuestos iónicos o potencialmente iónicos (E) especialmente preferidos son aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos como 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 y/o ácido dimetilolpropiónico, así como aquellos que presentan aminas terciarias como trietanolamina, tripropanolamina, N-metildietanolamina y/o N,N-dimetiletanolamina.

Compuestos iónicos o potencialmente iónicos (E) muy especialmente preferidos son ácido hidroxipiválico y/o ácido dimetilolpropiónico.

Son compuestos de acción hidrofílica no iónicos adecuados, por ejemplo, éteres de polioxilalqueno que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen una proporción de  $\geq 30$  % en peso a  $\leq 100$  % en peso de unidades estructurales que se derivan de óxido de etileno. Se consideran poliéteres linealmente sintetizados de una funcionalidad entre  $\geq 1$  y  $\leq 3$ , pero también compuestos de fórmula general (I),



en la que

$\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  significan, independientemente entre sí, respectivamente un resto divalente alifático, cicloalifático o aromático con 1 a 18 átomos de C que pueden estar interrumpidos por oxígeno y/o átomos de nitrógeno, y  $\text{R}^3$  representa un resto de poli(óxido de etileno) terminado en alcoxi.

Son compuestos de acción hidrofílica no iónicos también, por ejemplo, poliéteralcoholes de poli(óxido de alqueno) monohidroxílicos que presentan de media estadística  $\geq 5$  a  $\leq 70$ , preferiblemente  $\geq 7$  a  $\leq 55$  unidades de óxido de etileno por molécula, como los que son accesibles mediante alcoxilación de moléculas de iniciador adecuadas.

Son moléculas de iniciador adecuadas, por ejemplo, monoalcoholes saturados 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 isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico, éteres monoalquílicos de dietilenglicol como, por ejemplo, éter monobutílico de dietilenglicol, alcoholes insaturados como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleico, alcoholes aromáticos como fenol, los cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralifáticos como alcohol bencílico, anísico o alcohol cinamílico, monoaminas secundarias como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o diciclohexilamina, así como aminas secundarias heterocíclicas como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Las moléculas de iniciador preferidas son monoalcoholes saturados. Como molécula de iniciador se prefiere especialmente éter monobutílico de dietilenglicol.

Los óxidos de alqueno adecuados para la reacción de alcoxilación son especialmente óxido de etileno y óxido de propileno que pueden usarse en un orden discrecional o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

En el caso de los poliéteralcoholes de poli(óxido de alqueno) se trata o de poliéteres de poli(óxido de etileno) puros o poliéteres de poli(óxido de alqueno) mixtos cuyas unidades de óxido de alqueno comprenden  $\geq 30$  % en moles, preferiblemente  $\geq 40$  % en moles, de unidades de óxido de etileno. Los compuestos no iónicos preferidos son poliéteres de poli(óxido de alqueno) mixtos monofuncionales que presentan  $\geq 40$  % en moles de unidades de óxido de etileno y  $\leq 60$  % en moles de unidades de óxido de propileno.

Los ácidos mencionados en el componente E se convierten en las sales correspondientes mediante reacción con agentes de neutralización como trietilamina, etildisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoniaco, N-etilmorfolina, LiOH, NaOH y/o KOH. A este respecto, el grado de neutralización se encuentra preferiblemente entre el 50 y el 125 %.

Las bases mencionadas en el componente E se convierten en las sales correspondientes mediante reacción con agentes de neutralización como, por ejemplo, ácidos inorgánicos como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y/o ácido sulfúrico, y/o ácidos orgánicos como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético ácido láctico, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico y/o ácido p-toluenosulfónico. A este respecto, el grado de

neutralización se encuentra preferiblemente entre el 50 y el 125 %.

Los compuestos citados en el componente E también pueden usarse en mezclas.

Se prefieren la hidrofiliación iónica y la combinación de hidrofiliación iónica y no iónica en comparación con la hidrofiliación puramente no iónica.

5 El componente F son poliisocianatos seleccionados del grupo de poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos o mezclas de aquellos poliisocianatos como, por ejemplo, 1,3-ciclohexanodiisocianato, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1-metil-2,6-diisocianato-ciclohexano, tetrametilendiisocianato, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno,  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o p-xililendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-  
10 isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI), 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (triisocianatononano, TIN) (documento EP-A 928 799), así como sus mezclas. También son adecuados homólogos u oligómeros de estos poliisocianatos enumerados con grupos biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminooxadiazindiona y/o uretdiona, sus mezclas entre sí, así como mezclas con los poliisocianatos previamente citados. Se prefieren 1,6-hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-  
15 isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI) y 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, así como sus mezclas entre sí. También se prefieren homólogos u oligómeros de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI) y 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano con grupos biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminooxadiazindiona y/o uretdiona, sus mezclas entre sí, así como mezclas con los poliisocianatos preferidos previamente citados.

20 Para elevar la masa molar se usan mono- y diaminas y/o aminoalcoholes mono- o difuncionales como componente G. Diaminas preferidas son aquellas que son más reactivas con los grupos isocianato que el agua, ya que el alargamiento del (met)acrilato de poliésteruretano tiene lugar dado el caso en medio acuoso. Se prefieren especialmente las diaminas seleccionadas del grupo de etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isoforondiamina, 1,3-, 1,4-fenilendiamina, 4,4'-difenilmetandiamina, poli(óxidos de etileno) aminofuncionales, poli(óxidos de propileno) aminofuncionales (conocidos por el nombre serie D de Jeffamin<sup>®</sup> [Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Bélgica]) e hidrazina. Se prefiere muy especialmente etilendiamina.

Monoaminas preferidas se seleccionan del grupo de butilamina, etilamina y aminas de la serie M de Jeffamin<sup>®</sup> (Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Bélgica), poli(óxidos de etileno) aminofuncionales, poli(óxidos de propileno) aminofuncionales y/o aminoalcoholes.

30 El componente ii son diluyentes reactivos, bajo ellos deben entenderse compuestos que contienen al menos un grupo polimerizable por radicales, preferiblemente grupos acrilato y metacrilato, y preferiblemente ningún grupo reactivo con grupos isocianato o hidroxilo.

Compuestos ii preferidos presentan 2 a 6 grupos (met)acrilato, con especial preferencia 4 a 6.

Compuestos ii especialmente preferidos presentan un punto de ebullición de más de 200 °C a presión normal.

35 Los diluyentes reactivos se describen, en general, en P. K. T. Oldring (Herausgeber), 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.

40 Diluyentes reactivos son, por ejemplo, los alcoholes completamente esterificados con ácido (met)acrílico metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, 2-butanol, 2-etilhexanol, dihidrodiciclohexanodiol, 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-ciclohexandimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxidiciclohexil)propano), glicerina, trimetilolefano, trimetilolpropano trimetilolbutano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, así como  
45 derivados etoxilados y/o propoxilados de los alcoholes citados y las mezclas industriales que se forman en la (met)acrilación de los compuestos previamente mencionados.

50 El componente ii se selecciona preferiblemente del grupo de (met)acrilatos de tetroleno y hexoleno, 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 citados y las mezclas industriales que se forman en la (met)acrilación de los compuestos previamente mencionados.

Para la preparación de las dispersiones según la invención pueden usarse todos los procedimientos conocidos por



5 el estado de la técnica como procedimiento de emulsionante-fuerza de cizallamiento, de acetona, de mezcla de prepolímeros, de emulsión en masa fundida, de cetimina y de dispersión espontánea de sólidos o derivados de los mismos. Un resumen de estos procedimientos se encuentra en Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 4ª edición, tomo E20 / parte 2 en la página 1682, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987. Se prefiere el procedimiento de emulsión en masa fundida y el de acetona. Se prefiere especialmente el procedimiento de acetona.

10 También es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas curables por radiación a base de acrilatos de poliuretano (i), caracterizado porque mediante la reacción de los componentes A-E en una o varias etapas de reacción con el componente F se obtiene un prepolímero de acrilato de poliuretano (i), pudiendo añadirse antes, durante o después de la preparación del prepolímero un agente de neutralización para la generación de los grupos iónicos necesarios para la dispersión, seguido de una etapa de dispersión mediante la adición de agua al prepolímero o conversión del prepolímero en una preparación acuosa, pudiendo realizarse un alargamiento de la cadena mediante el componente F antes, durante o después de la dispersión.

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

20 Para la preparación del producto de reacción, los componentes A a E se disponen en el reactor y dado el caso se diluyen con acetona. Dado el caso también puede añadirse el componente ii a los componentes A a E. Para acelerar la adición al isocianato pueden añadirse catalizadores de la reacción de adición al isocianato como, por ejemplo, trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutilestaño, y la mezcla se calienta para hacer posible el arranque de la reacción. Generalmente, para esto se necesitan temperaturas de 30 a 60 °C. A continuación se dosifica el o los poliisocianatos (F). También es posible la variante inversa, en la que entonces los poliisocianatos (F) se disponen y se añaden los componentes A) a E) reactivos con isocianato. La adición de los componentes A a E también puede realizarse sucesivamente y en orden discrecional. También es posible una reacción escalonada de los componentes, es decir, la reacción separada del componente F con uno o varios componentes A, B, C, D y/o E reactivos con isocianato antes de que el aducto obtenido reaccione posteriormente con los componentes todavía no usados.

25 Para el control de la reacción, el contenido de NCO se determina a intervalos regulares por valoración, espectroscopía de infrarrojos o infrarrojos cercano.

30 Las relaciones molares de grupos isocianato en F con respecto a grupos reactivos con isocianato en A a E ascienden a de 0,8 : 1 a 2,5 : 1, preferiblemente a 1,2 : 1 a 1,5 : 1.

35 Después de realizarse la preparación de la preparación del producto (i) según el procedimiento según la invención a partir de los componentes A a F se realiza la formación de sal de los centros de acción iónicamente dispersante de los compuestos E, en caso de que esto todavía no se hubiera realizado en las moléculas de partida. En caso de que el componente E contenga grupos ácidos, preferiblemente se usan bases seleccionadas del grupo de trietilamina, etildiisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoniaco, N-etilmorfolina, LiOH, NaOH y/o KOH. En caso de que el componente E contenga grupos básicos, preferiblemente se usan ácidos como, por ejemplo, ácido láctico, ácido acético, ácido fosfórico, ácido clorhídrico y/o ácido sulfúrico. Si como componente E se usan compuestos que sólo contienen grupos éter, se suprime esta etapa de neutralización.

40 A continuación puede añadirse opcionalmente un diluyente reactivo (ii) o una mezcla de diluyentes reactivos (ii). La mezcla del componente ii se realiza preferiblemente a 30-45 °C. En cuanto que éste se ha disuelto, sigue dado el caso la última etapa de reacción en la que tiene lugar en el medio acuoso una elevación de la masa molar y la formación de las dispersiones necesarias para el sistema de recubrimiento según la invención: el poliuretano, sintetizado a partir de los componentes A, B, C, D, E y F, y dado el caso el o los diluyentes reactivos (ii) dado el caso disueltos en acetona, se incorporan con agitación vigorosa o en el agua de dispersión que contiene el o las aminas (G) o por el contrario la mezcla de agua de dispersión-amina se agita dando la disolución de poliuretano. Además, se forman las dispersiones que están contenidas en el sistema de recubrimiento según la invención. La cantidad usada de amina (G) depende de los grupos isocianato no reaccionados todavía presentes. La reacción de los grupos isocianato todavía libres con la amina (G) puede realizarse del 35 % al 150 %. En el caso de que se utilice una cantidad inferior a la estequiométrica de la amina (G), los grupos isocianato todavía libres reaccionan lentamente con el agua. Si se usa un exceso de amina (G), entonces ya no están presentes más grupos isocianato sin reaccionar y se obtiene un poliuretano con funcionalidad amina. Preferiblemente, del 80 % al 110 %, con especial preferencia del 90 % al 100 %, de los grupos isocianato todavía libres reaccionan con la amina (G).

50 En otra variante es posible realizar la elevación de la masa molar por la amina (G) ya en la disolución acetónica, es decir, antes de la dispersión, y dado el caso antes o después de la adición de los diluyentes reactivos (ii).

En otra variante es posible realizar la elevación de la masa molar por la amina (G) después de la etapa de dispersión.

5 En caso de que se desee, el disolvente orgánico - siempre y cuando esté presente - puede separarse por destilación. Las dispersiones tienen entonces un contenido de sólidos del 20 al 60 % en peso, especialmente del 30 al 58 % en peso.

También es posible realizar paralelamente la etapa de dispersión y destilación, es decir, al mismo tiempo o al menos parcialmente al mismo tiempo.

También es objeto de la invención el uso de las dispersiones acuosas curables por radiación según la invención para la preparación de recubrimientos, especialmente de barnices y adhesivos.

10 Las dispersiones según la invención dan películas claras después de la eliminación del agua con procedimientos habituales como calor, radiación térmica, aire en movimiento dado el caso secado y/o microondas. Mediante la posterior reticulación inducida químicamente por radiación y/o por radicales, las películas se curan dando recubrimientos de barniz especialmente de alta calidad y resistentes a los productos químicos.

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

20 La polimerización inducida químicamente por radiación se realiza preferiblemente mediante radiación con una longitud de onda inferior a 400 nm, como radiación UV, electrónica, por rayos X o gamma. Se prefiere especialmente la radiación UV, desencadenándose el curado con radiación UV en presencia de fotoiniciadores. En el caso de los fotoiniciadores se diferencia fundamentalmente entre dos tipos, el unimolecular (tipo I) y el bimolecular (tipo II). Sistemas (de tipo I) adecuados son compuestos de cetona aromáticos como, por ejemplo, benzofenona en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. Además, son adecuados iniciadores (de tipo II) como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres de ácido fenilgloxílico, canferquinona,  $\alpha$ -aminoalquilfenonas,  $\alpha,\alpha$ -dialcoxiacetofenonas y  $\alpha$ -hidroxialquilfenonas. Se prefieren fotoiniciadores que pueden incorporarse fácilmente en agentes de recubrimiento acuosos. Aquellos productos son, por ejemplo, Irgacure<sup>®</sup> 500 (una mezcla de benzofenona y (1-hidroxiciclohexil)fenilcetona, empresa Ciba, Lampertheim, GE), Irgacure<sup>®</sup> 819 DW (óxido de fenilbis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina, empresa Ciba, Lampertheim, GE), Esacure<sup>®</sup> KIP EM (oligo-[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)-fenil]-propanona], empresa Lamberti, Aldizzate, Italia). También pueden usarse mezclas de estos compuestos.

30 Para la incorporación de los fotoiniciadores también pueden usarse disolventes polares como, por ejemplo, acetona e isopropanol.

35 Ventajosamente, la radiación UV se realiza ventajosamente a 30-70 °C, ya que a mayor temperatura el grado de reacción de grupos (met)acrilatos es tendencialmente elevado. Esto puede tener como consecuencia mejores propiedades de resistencia. No obstante, en el caso del curado por UV debe considerarse una posible sensibilidad a la temperatura del sustrato, de manera que el experto tiene que determinar condiciones de curado óptimas para una combinación de agente de recubrimiento-sustrato determinada en sencillos ensayos preliminares.

40 A este respecto, el o las fuentes de radiación que desencadenan la polimerización por radicales pueden ser fijas y el sustrato recubierto pasa por delante de la fuente por medio de dispositivos habituales adecuados o las fuentes de radiación son móviles por medio de dispositivos habituales, de manera que los sustratos recubiertos están fijos durante el curado. También es posible realizar la irradiación, por ejemplo, en cámaras en las que el sustrato recubierto se introduce en la cámara, a continuación se conecta la radiación durante un periodo de tiempo determinado y después de la irradiación el sustrato se saca de nuevo de la cámara.

45 Dado el caso se cura bajo atmósfera de gas inerte, es decir, bajo exclusión de oxígeno, para evitar una inhibición de la reticulación radicalica por el oxígeno.

Si el curado se realiza térmicamente por radicales, son adecuados peróxidos solubles en agua o emulsiones acuosas de iniciadores no solubles en agua. Estos formadores de radicales pueden combinarse de manera conocida con aceleradores.

50 Los sistemas de recubrimiento según la invención pueden aplicarse por las técnicas habituales sobre los sustratos más variados, preferiblemente pulverización, laminado, inundación, impresión, rasquetado, por vertido, pintura e

inmersión.

5 Con los sistemas de recubrimiento según la invención pueden barnizarse o recubrirse en principio todos los sustratos. Sustratos preferidos se seleccionan del grupo constituido por sustratos minerales, madera, materias derivadas de la madera, mobiliario, parquet, puertas, marcos de ventanas, objetos metálicos, plásticos, papel, cartón, corcho, sustratos minerales, textiles o cuero. A este respecto, son adecuados como imprimación y/o como barnices de cubrición. Adicionalmente, los sistemas de recubrimiento según la invención también pueden usarse en o como adhesivos, por ejemplo, en adhesivos de contacto, en adhesivos termoactivables o en adhesivos de laminado.

10 Los sistemas de recubrimiento según la invención pueden usarse solos, pero también en mezclas de aglutinantes con otras dispersiones. Éstas pueden ser dispersiones que también contienen grupos insaturados como, por ejemplo, dispersiones que contienen grupos polimerizables insaturados a base de (met)acrilato de poliéster, de poliuretano, de poliepoxi, poliéter, poliamida, polisiloxano, policarbonato, acrilato de epoxi, acrilato de poliéster, poliacrilato de poliuretano y/o poliacrilato.

15 En los sistemas de recubrimiento según la invención también pueden estar contenidas aquellas dispersiones a base de poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliamidas, poliésteres vinílicos, poliéteres vinílicos, polisiloxanos, policarbonatos y/o poliacrilatos que presentan grupos funcionales como grupos alcoxisilano, grupos hidroxilo y/o grupos isocianato dado el caso presentes en forma bloqueada. Así pueden prepararse los sistemas de curado doble ("Dual-Cure") que pueden curarse por dos mecanismos distintos.

20 Al igual que para los sistemas de curado doble ("Dual-Cure"), al sistema de recubrimiento según la invención también pueden añadirse los llamados reticulantes. Se consideran preferiblemente poliisocianatos, poliaziridinas, policarbodiimidas no bloqueadas y/o bloqueadas, así como resinas de melamina. Se prefieren especialmente poliisocianatos hidrofílicos no bloqueados y/o bloqueados para los agentes de recubrimiento acuosos. Preferiblemente se añaden  $\leq 20$  % en peso, con especial preferencia  $\leq 10$  % en peso de reticulante sólido a base de el contenido de sólidos del agente de recubrimiento.

25 En los sistemas de recubrimiento según la invención también pueden estar contenidas dispersiones a base de poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliamidas, polisiloxanos, poli(éteres vinílicos), polibutadienos, poliisoprenos, cauchos clorados, policarbonatos, poli(ésteres vinílicos), poli(cloruros de vinilo), poliacrilatos, poliacrilato de poliuretano, acrilato de poliéster, acrilato de poliéter, alquídicas, policarbonato, poliepoxi, (met)acrilato de epoxi que no presentan grupo funcionales. Así puede reducirse el grado de la densidad de reticulación que influye en el secado físico, por ejemplo, lo acelera, o produce una elastificación o también una adaptación de la adhesión.

30 A los agentes de recubrimiento que contienen los sistemas de recubrimiento según la invención también pueden añadirse resinas de aminoreticulante 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 toluilidendiisocianato con estructura de uretano, uretdiona, iminooxadiazindiona, isocianurato, biuret y/o alofanato en los sistemas de recubrimiento según la invención. También son posibles carbodiimidas o poliaziridinas como otros reticulantes.

35 Los sistemas de recubrimiento según la invención pueden mezclarse o combinarse con los aglutinantes, coadyuvantes y aditivos conocidos en la tecnología del barniz como, por ejemplo, pigmentos, colorantes o agentes de mateado. Éstos son aditivos de nivelado y de humectación, aditivos antideslizantes, pigmentos incluidos los pigmentos de efecto metálico, cargas, nanopartículas, partículas protectoras contra la luz, aditivos anti-amarilleamiento, espesantes y aditivos para la reducción de la tensión superficial.

Los sistemas de recubrimiento según la invención son adecuados para los recubrimientos de láminas, teniendo lugar un moldeo de la lámina recubierta entre el secado físico y el curado por UV.

40 Los sistemas de recubrimiento según la invención son especialmente adecuados para aplicaciones de barniz transparente sobre sustratos de madera y plástico en los que la resistencia al bloqueo es importante después del secado físico y la buena resistencia a productos químicos después del curado por radiación.

45 También son especialmente adecuados los sistemas de recubrimiento según la invención para aplicaciones de madera y plástico con un contenido de pigmento  $\geq 10$  % en peso, referido a la formulación total. Si se produce una reacción incompleta de los grupos curables por radiación en el sistema de recubrimiento durante el curado por radiación debido a los altos contenidos de pigmento, entonces se obtienen recubrimientos resistentes al bloqueo.

50 También son objeto de la presente invención agentes de recubrimiento que contienen las dispersiones acuosas curables por radiación según la invención a base de acrilato de poliuretano, así como reticulantes a base de aminoresinas, poliisocianatos bloqueados, poliisocianatos no bloqueados, poliaziridinas y/o policarbodiimidas y/o

una o varias otras dispersiones.

Además, son un objeto de esta invención los sustratos recubiertos con los sistemas de recubrimiento según la invención.

### **Ejemplos**

5 El contenido de NCO se siguió respectivamente por valoración según DIN 53185.

El contenido de sólidos se determinó gravimétricamente según DIN 53216 después de la evaporación de todos los constituyentes no volátiles.

El tamaño medio de partícula se determinó por espectroscopía de correlación láser.

### **Ejemplo 1:**

10 **Preparación de un poliéster según la invención, componente C**

6574 partes de ácido isoftálico, componente C2, 1327 partes de trimetilolpropano, componente C1, 7207 partes de neopentilglicol, componente C1, y 4 partes de Fascat<sup>®</sup> 4100 (ácido butilestannoico, Arcema Inc., Philadelphia, PA, EE.UU.) se calentaron conjuntamente con agitación a 190 °C. Esta temperatura se mantuvo hasta que se alcanzó un índice de acidez inferior a 1,5 mg de KOH/g de sustancia. Se obtuvo un poliéster con una funcionalidad promedio de 2,3 y un índice de hidroxilo de 365 mg de KOH/g de sustancia.

### **Ejemplo 2:**

20 **Preparación de un poliéster según la invención, componente C**

1661 partes de ácido isoftálico, componente C2, 1661 partes de ácido tereftálico, componente C2, 782 partes de etilenglicol, componente C1, 1206 partes de neopentilglicol, componente C1, y 1,5 partes de Fascat<sup>®</sup> 4100 (ácido butilestannoico, Arcema Inc., Philadelphia, PA, EE.UU.) se calentaron conjuntamente con agitación a 190 °C. Esta temperatura se mantuvo hasta que se alcanzó un índice de acidez inferior a 1,5 mg de KOH/g de sustancia. Se obtuvo un poliéster con una funcionalidad promedio de 2,0 y un índice de hidroxilo de 99 mg de KOH/g de sustancia.

### **Ejemplo 3:**

25 **Preparación de un poliéster según la invención, componente C**

1480 partes de anhídrido de ácido ftálico, componente C2, y 985 partes de etilenglicol, componente C1, se calentaron conjuntamente con agitación a 220 °C. Esta temperatura se mantuvo hasta que se alcanzó un índice de acidez inferior a 1,5 mg de KOH/g de sustancia. Se obtuvo un poliéster con una funcionalidad promedio de 2,0 y un índice de hidroxilo de 288 mg de KOH/g de sustancia.

### **Ejemplo 4:**

30 **Preparación de un poliéster no según la invención, componente C**

1460 partes de ácido adípico, componente C2, 219 partes de trimetilolpropano, componente C1, y 1435 partes de neopentilglicol, componente C1, se calentaron conjuntamente con agitación a 220 °C. Esta temperatura se mantuvo hasta que se alcanzó un índice de acidez inferior a 1,5 mg de KOH/g de sustancia. Se obtuvo un poliéster con una funcionalidad promedio de 2,3 y un índice de hidroxilo de 255 mg de KOH/g de sustancia.

### **Ejemplo 5:**

35 **Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa curable por UV según la invención**

29,6 partes del poliéster del Ejemplo 1), componente C, se fundieron a 65 °C en 66 partes de acetona. Luego se añadieron 156 partes del acrilato de poliéster Laromer<sup>®</sup> 8800 (BASF SE, Ludwigshafen, GE) con un índice de OH de 70 mg de KOH/g de sustancia, componente A, 7,0 partes de neopentilglicol, componente D, 18,2 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente E, 34,7 partes de hexametildiisocianato, componente F, 69,5 partes de isoforondiisocianato, componente F, y 0,15 partes de dilaurato de dibutilestano a 40 °C, se agitaron y se hicieron reaccionar a 60 °C con agitación hasta un contenido de NCO del 2,0 % en peso. A continuación se realizó la neutralización mediante la adición y agitación de 10,8 partes de trietilamina. La disolución clara se incorporó con agitación en 605 partes de agua. A continuación, una mezcla de 6,1 partes de etilendiamina, componente G, y 33 partes de agua se añadió a la dispersión con agitación. A continuación, la acetona se eliminó de la dispersión por

destilación bajo un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa curable por UV 5) según la invención con un contenido de sólidos del 35 % en peso, un tamaño medio de partícula de 60 nm y un valor de pH de 8,3.

#### **Ejemplo 6:**

##### **5 Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa curable por UV según la invención**

157 partes del acrilato de poliéster Agisyn<sup>®</sup> 720 (AGI Co., Taipei, Taiwan) con un índice de OH de 116 mg de KOH/g de sustancia, componente A, 257 partes de una disolución acetónica del 80 % del poliéster del Ejemplo 2), componente C, 15,6 partes de 1,4-butanodiol, componente D, 20,1 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente E, 50,4 partes de hexametildiisocianato, componente F, 102,2 partes de isoforondiisocianato, componente F, y 0,6 partes de dilaurato de dibutilestano se agitaron en 126 partes de acetona a 40 °C y se hicieron reaccionar a 60 °C con agitación hasta un contenido de NCO del 1,4 % en peso. A continuación se realizó la neutralización mediante la adición y agitación de 12,1 partes de trietilamina. La disolución clara se incorporó con agitación en 850 partes de agua. A continuación, una mezcla de 8,1 partes de etilendiamina, componente G, y 24 partes de agua se añadió a la dispersión con agitación. A continuación, la acetona se eliminó de la dispersión por destilación bajo un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa curable por UV 6) según la invención con un contenido de sólidos del 42 % en peso, un tamaño medio de partícula de 88 nm y un valor de pH de 8,1.

#### **Ejemplo 7:**

##### **Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa curable por UV según la invención**

157 partes del acrilato de poliéster Agisyn<sup>®</sup> 720 (AGI Co., Taipei, Taiwan) con un índice de OH de 116 mg de KOH/g de sustancia, componente A, 60,2 partes del poliéster del Ejemplo 3), componente C, 15,6 partes de 1,4-butanodiol, componente D, 20,1 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente E, 50,4 partes de hexametildiisocianato, componente F, 102,2 partes de isoforondiisocianato, componente F, y 0,6 partes de dilaurato de dibutilestano se agitaron en 126 partes de acetona a 40 °C y se hicieron reaccionar a 60 °C con agitación hasta un contenido de NCO del 1,9 % en peso. A continuación se realizó la neutralización mediante la adición y agitación de 12,1 partes de trietilamina. La disolución clara se incorporó con agitación en 590 partes de agua. A continuación, una mezcla de 6,9 partes de etilendiamina, componente G, y 24 partes de agua se añadió a la dispersión con agitación. A continuación, la acetona se eliminó de la dispersión por destilación bajo un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa curable por UV 7) según la invención con un contenido de sólidos del 41 % en peso, un tamaño medio de partícula de 65 nm y un valor de pH de 8,1.

#### **30 Ejemplo 8:**

##### **Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa curable por UV según la invención**

156 partes del acrilato de poliéster Laromer<sup>®</sup> 8800 (BASF SE, Ludwigshafen, GE) con un índice de OH de 70 mg de KOH/g de sustancia, componente A, 29,6 partes del poliéster del Ejemplo 1), componente C, 7,0 partes de neopentilglicol, componente D, 18,2 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente E, 34,7 partes de hexametildiisocianato, componente F, 69,5 partes de isoforondiisocianato, componente F, y 0,15 partes de dilaurato de dibutilestano se agitaron en 66 partes de acetona a 40 °C y se hicieron reaccionar a 60 °C con agitación hasta un contenido de NCO del 2,0 % en peso. A continuación se realizó la neutralización mediante la adición y agitación de 10,8 partes de trietilamina y la adición de 111 partes del tetraacrilato de ditrimetilopropano Ebecryl<sup>®</sup> 140 (Cytec Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, Bélgica), componente ii. La disolución clara se incorporó con agitación en 605 partes de agua. A continuación, una mezcla de 6,1 partes de etilendiamina, componente G, y 33 partes de agua se añadió a la dispersión con agitación. A continuación, la acetona se eliminó de la dispersión por destilación bajo un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa curable por UV 8) según la invención con un contenido de sólidos del 41 % en peso, un tamaño medio de partícula de 81 nm y un valor de pH de 8,0.

#### **45 Ejemplo 9:**

##### **Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa curable por UV según la invención**

1683 partes del acrilato de poliéster Laromer<sup>®</sup> PE 44 F (BASF SE, Ludwigshafen, GE) con un índice de OH de 80 mg de KOH/g de sustancia, componente A, 89,4 partes de triacrilato de pentaeritritol, componente B, 2611 partes de una disolución acetónica del 80 % del poliéster del Ejemplo 2), componente C, 188 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente E, 957 partes de tolueno-2,4-diisocianato, componente F, y 1,0 parte de dilaurato de dibutilestano se agitaron en 1621 partes de acetona a 40 °C y se hicieron reaccionar a 60 °C con agitación hasta un contenido de NCO del 1,3 % en peso. Siguió la neutralización por agitación en 142 partes de trietilamina y,

después de la dilución con otras 1236 partes de acetona, la adición de 67,6 partes de etilendiamina. A la disolución clara se añadieron con agitación 6500 partes de agua. A continuación, la acetona se eliminó de la dispersión por destilación bajo un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa curable por UV 9) según la invención con un contenido de sólidos del 41 % en peso, un tamaño medio de partícula de 94 nm y un valor de pH de 8,3.

#### **Ejemplo 10:**

##### **Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa curable por UV según la invención**

157 partes del acrilato de poliéster Agisyn<sup>®</sup> 720 (AGI Co., Taipei, Taiwan) con un índice de OH de 116 mg de KOH/g de sustancia, componente A, 257 partes de una disolución acetónica del 80 % del poliéster del Ejemplo 2), componente C, 15,6 partes de 1,4-butanodiol, componente D, 20,1 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente E, 50,4 partes de hexametildiisocianato, componente F, 102,2 partes de isoforondiisocianato, componente F, y 0,6 partes de dilaurato de dibutilestaño se agitaron en 126 partes de acetona a 40 °C y se hicieron reaccionar a 60 °C con agitación hasta un contenido de NCO del 0,1 % en peso. A continuación se realizó la neutralización mediante la adición y agitación de 12,1 partes de trietilamina. La disolución clara se incorporó con agitación en 850 partes de agua. A continuación, la acetona se eliminó de la dispersión por destilación bajo un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa curable por UV 10) según la invención con un contenido de sólidos del 41 % en peso, un tamaño medio de partícula de 90 nm y un valor de pH de 8,0.

#### **Ejemplo 11:**

##### **Preparación de una dispersión de poliuretano acuosa curable por UV no según la invención**

157 partes del acrilato de poliéster Agisyn<sup>®</sup> 720 (AGI Co., Taipei, Taiwan) con un índice de OH de 116 mg de KOH/g de sustancia, componente A, 88,5 partes del poliéster del Ejemplo 4), componente C, 15,6 partes de 1,4-butanodiol, componente D, 20,1 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente E, 50,4 partes de hexametildiisocianato, componente F, 102,2 partes de isoforondiisocianato, componente F, y 0,6 partes de dilaurato de dibutilestaño se agitaron en 126 partes de acetona a 40 °C y se hicieron reaccionar a 60 °C con agitación hasta un contenido de NCO del 1,9 % en peso. A continuación se realizó la neutralización mediante la adición y agitación de 12,1 partes de trietilamina. La disolución clara se incorporó con agitación en 630 partes de agua. A continuación, una mezcla de 7,2 partes de etilendiamina, componente G, y 24 partes de agua se añadió a la dispersión con agitación. A continuación, la acetona se eliminó de la dispersión por destilación bajo un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa curable por UV 11) no según la invención con un contenido de sólidos del 41 % en peso, un tamaño medio de partícula de 86 nm y un valor de pH de 8,3.

#### **Ejemplo 12:**

##### **Preparación del acrilato de poliéster A1) según el Ejemplo 1 en el documento EP-B 872 502**

224,9 partes de 1,6-hexanodiol, 96,6 partes de trimetilolpropano, 146,0 partes de ácido adípico, 144,3 partes de ácido acrílico, 3,1 partes de ácido p-toluenosulfónico, 1,7 partes de éter monometílico de hidroquinona, 0,6 partes de 2,6-di-terc-butilcresol y 250 partes de n-heptano se hicieron reaccionar 10 horas a 96 °C con agitación, se hirvieron a reflujo y se separó el agua. A continuación, el disolvente se separó por destilación. El índice de OH ascendió a 165 mg de KOH/g, el índice de acidez a 1,0 mg de KOH/g y la viscosidad dinámica a 520 mPa·s, medida según DIN 53018 a 23 °C.

#### **Ejemplo 13:**

##### **Preparación del productos de adición f1) según el Ejemplo 1 en el documento EP-B 872 502**

En un recipiente de reacción provisto de agitador, termómetro, embudo de goteo, condensador de reflujo y calefacción regulable se dispusieron 55,0 partes de acrilato de 2-hidroxietilo y 0,06 partes de óxido de dibutilestaño. Se calentó a 110 °C por paso intensivo de aire y en el transcurso de 1 hora se dosificaron 45,94 partes de ε-caprolactona por el embudo de goteo. Se calentó otras 3 horas con agitación a 110 °C hasta que se alcanzó una viscosidad en el intervalo de 66-70 s a 23 °C (DIN EN ISO 2431).

#### **Ejemplo 14:**

##### **Preparación de una dispersión de poliuretano curable por UV acuosa según Ejemplo 1 en el documento EP-B 872 502**

A una mezcla de 200 partes del acrilato de poliéster del Ejemplo 12), 68,4 partes del producto de adición del Ejemplo 13), 36,0 partes de ácido dimetilolpropiónico y 23,9 partes de trietilamina se añadieron gota a gota 214,0

partes de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano con agitación a temperaturas de 55 a 70 °C en el transcurso de 3 horas. Durante la reacción posterior a la temperatura de 75 a 80 °C, el contenido de NCO disminuyó al valor constante del 2,2 % en peso. A continuación, el prepolímero obtenido se dispersó con agitación vigorosa en 749,4 partes de agua a una temperatura de 38 a 42 °C. Después la dispersión obtenida se mezcló gota a gota con una mezcla de 9,6 partes de etilendiamina y 14,3 partes de agua en el transcurso de 15 min. a la misma temperatura. A continuación se siguió agitando hasta que por espectroscopía de IR ya no pudo detectarse ningún isocianato más a 2270 cm<sup>-1</sup>. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa curable por UV 14) según el Ejemplo 1 en el documento EP-B 872 502 con un contenido de sólidos del 40 % en peso, un tamaño medio de partícula de 99 nm y un valor de pH de 7,6.

#### **Ejemplo 15:**

#### **Preparación de una dispersión de poliuretano curable por UV acuosa según el Ejemplo 5 en el documento EP-B 942 022**

41,3 partes del acrilato de poliéster a base de ácido adípico AgiSyn<sup>®</sup> 720 (AGI Co., Taipei, Taiwan), 90,1 partes de acrilato de poliepoxi AgiSyn<sup>®</sup> 1010 (AGI Co., Taipei, Taiwan), 17,1 partes de ácido dimetilolpropiónico, 33,6 partes de hexametildiisocianato, 44,4 partes de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano y 0,24 partes de dilaurato de dibutilestaño se disolvieron en 131 partes de acetona y se hicieron reaccionar a un contenido de NCO del 1,60 % en peso a 60 °C con agitación. A continuación se realizó la neutralización mediante la adición y agitación de 12,7 partes de trietilamina. La disolución clara se incorporó con agitación en 500 partes de agua. A continuación, una mezcla de 3,6 partes de etilendiamina y 30 partes de agua se añadió a la dispersión con agitación. A continuación, la acetona se eliminó de la dispersión por destilación bajo un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa curable por UV 15) según el Ejemplo 5 en el documento EP-B 942 022 con un contenido de sólidos del 32,8 % en peso, un tamaño medio de partícula de 90 nm y un valor de pH de 8,4.

#### **Ejemplo 16:**

#### **Preparación de una dispersión de poliuretano curable por UV acuosa según el Ejemplo 2 en el documento EP-B 753 531**

150,2 partes del acrilato de poliéster Laromer<sup>®</sup> 8800 (BASF AG, Ludwigshafen, GE), 15,0 partes de ácido dimetilolpropiónico, 24,0 partes de hexametildiisocianato, 31,7 partes de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano y 0,22 partes de dilaurato de dibutilestaño se disolvieron en 129 partes de acetona y se hicieron reaccionar a un contenido de NCO del 2,20 % en peso a 60 °C con agitación. A continuación se realizó la neutralización mediante la adición y agitación de 11,2 partes de trietilamina. La disolución clara se incorporó con agitación en 515 partes de agua. A continuación, una mezcla de 3,6 partes de etilendiamina y 30,0 partes de agua se añadió a la dispersión con agitación. A continuación, la acetona se eliminó de la dispersión por destilación bajo un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa curable por UV 16) según el Ejemplo 2 en el documento EP-B 753 531 con un contenido de sólidos del 29,0 % en peso, un tamaño medio de partícula de 180 nm y un valor de pH de 7,7.

**Tabla 1: Formulaciones para sistemas pigmentados**

	<b>Barnices pigmentados [A-1] y [A-2] (partes en peso)</b>	<b>Barniz transparente [A-3] (partes en peso)</b>
<b>Dispersión de UV (adaptada al 40 % de sólido)</b>	122,00	150
<b>Butilglicol / agua (1:1)</b>	10,00	12
<b>Aditivo superficial de silicona BYK<sup>®</sup> 373<sup>1</sup></b>	0,20	-
<b>Humectante BYK<sup>®</sup> 346<sup>2</sup></b>	0,40	0,3
<b>Irgacure<sup>®</sup> 500<sup>3</sup></b>	2,00	1,5
<b>Irgacure<sup>®</sup> 819 DW<sup>4</sup></b>	2,00	-
<b>Antiespumante Dehydran 1293<sup>5</sup></b>	1,00	
<b>Pasta de TiO<sub>2</sub> Apuis 0062<sup>6</sup></b>	49,00	-

# ES 2 392 810 T3

<b>Espesante BYK® 425<sup>7</sup></b>	2,00	0,4
<b>Agua</b>	11,40	-
<b>Total</b>	200,00	164,2



**Tabla 2: Condiciones de aplicación y curado para sistemas pigmentados**

	Barnices pigmentados [A-1]	Barnices pigmentados [A-2]	Barniz transparente [A-3]
<b>Sustrato</b>	Madera	Vidrio	Vidrio
<b>Aplicación por rasqueteado</b>	Rasqueta de caja, 2 x 150 µm, película húmeda	Rasqueta de caja, 1 x 150 µm, película húmeda	Rasqueta de caja, 1 x 150 µm, película húmeda
<b>Tiempo de aireación</b>	10 min, 50 °C	10 min, 50 °C	10 min, 50 °C
<b>Curado</b>	3 m/min (Ga + Hg) <sup>8</sup>	3, 5 m/min <sup>9</sup> (Ga + Hg) <sup>8</sup>	3, m/min <sup>9</sup> (Hg) <sup>8</sup>

<sup>1</sup> Disolución de un polidimetilsiloxano con funcionalidad hidroxil modificado con poliéter de la empresa BYK, Wesel, GE

<sup>2</sup> Disolución de un polidimetilsiloxano modificado con poliéter de la empresa BYK, Wesel, GE

<sup>3</sup> Una mezcla de benzofenona y (1-hidroxilciclohexil)fenilcetona de la empresa Ciba, Lampertheim, GE

<sup>4</sup> Óxido de fenilbis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina de la empresa Ciba, Lampertheim, GE

<sup>5</sup> Polidimetilsiloxano modificado de la empresa Cognis, Düsseldorf, GE

<sup>6</sup> Pasta de pigmento de la empresa Heubach, Langelsheim, GE

<sup>7</sup> Disolución de un poliuretano modificado con urea de la empresa BYK, Wesel, GE

<sup>8</sup> Instalación de UV de la empresa Barberán, modelo HOK - 6/2 (aproximadamente 80 W/cm)

<sup>9</sup> Para probar la reactividad, la dureza en segundos del péndulo alcanzada después del curado (según DIN 53157) se mide en función de las distintas velocidades de paso de la cinta. Si la dureza del péndulo permanece a valores superiores a 100 segundos del péndulo incluso a la mayor velocidad de la cinta, entonces el recubrimiento posee una reactividad excelente.

Después del curado por UV, los sustratos recubiertos se almacenan (madera 1 d a 50 °C o vidrio 1 h a temperatura ambiente en desecador) y a continuación se someten a ensayos.

5

**Tabla 3: Datos para el ensayo de aplicación técnica de sistemas pigmentados**

Ensayo de aplicación técnica	Ejemplo 5	Ejemplo 14 (documento EP-B872 502)	Ejemplo 15 (documento EP-B942 022)	Ejemplo 16 (documento EP-B753 531)
Transparencia de la película <sup>10</sup> , barniz transparente [A-3]	4	5	2	4
Estabilidad durante el almacenamiento: 50 °C/24 h	OK	OK	OK	OK
Estabilidad durante el almacenamiento: 40 °C/28 d	OK	OK	OK	OK
Resistencia al agua <sup>11</sup> , barniz pigmentado [A-1]	5	5	5	5
Resistencia al café <sup>11</sup> , barniz pigmentado [A-1]	4	2-3	2-3	2-3
Resistencia a etanol/agua (50 %) <sup>11</sup> , barniz pigmentado [A-1]	4	3-4	4	2

Ensayo de aplicación técnica	Ejemplo 5	Ejemplo 14 (documento EP- B872 502)	Ejemplo 15 (documento EP- B942 022)	Ejemplo 16 (documento EP- B753 531)
Resistencia al vino tinto <sup>11</sup> , barniz pigmentado [A-1]	4	3	3	3
Resistencia al etanol (98 %) <sup>11</sup> , barniz pigmentado [A-1]	4	3	3	2
Dureza del péndulo según König, barniz transparente [A-3] después del secado físico	30 s	14 s	14 s	10 s
Dureza del péndulo según König, barniz transparente [A-3] después del curado por UV	161 s	94 s	182 s	130 s
	160 s	77 s	178 s	116 s
Dureza del péndulo según König, barniz pigmentado [A-2]	139 s	55 s	119 s	108 s
	125 s	46 s	104 s	87 s
Blanqueamiento después del arañazo <sup>12</sup> , barniz transparente [A-3]	5	5	4	5

<sup>10</sup> La transparencia de la película se evalúa visualmente por la aplicación de una película sobre una placa de vidrio y posterior secado físico:

Nota 5: clara, sin enturbiamiento o formación de velo apreciable

Nota 4: a un ángulo de observación de aproximadamente 10-20° se aprecia una ligera formación de velo

Nota 3: a un ángulo de observación de aproximadamente 45-80° se aprecia un ligero enturbiamiento

Nota 2: claro enturbiamiento

Nota 1: superficie mate o superficie arenosa

<sup>11</sup> Las propiedades de resistencia se evalúan después de 16 horas de carga por inspección óptica:

Nota 5: ninguna modificación visible (ningún daño).

Nota 4: ligera modificación del brillo o tono de color, sólo visible cuando la fuente de luz en la superficie de ensayo se refleja en o próxima a la marca y es directamente reflejada al ojo del observador, o algunas marcas limitadas precisamente apreciables (anillo de hinchamiento apreciable, o ningún ablandamiento apreciable con la uña del dedo).

Nota 3: ligera marca visible desde varios ángulos de visualización, por ejemplo, un círculo casi completo o superficie redonda precisamente apreciable (anillo de hinchamiento apreciable, arañazos de la uña del dedo apreciables)

Nota 2: fuerte marca, pero la estructura superficial se mantiene en gran medida inalterada (anillo de hinchamiento cerrado, arañazos constatables).

Nota 1: fuerte marca, pero la estructura superficial se mantiene en gran medida inalterada, la marca puede arañar hasta el sustrato

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

<sup>12</sup> El blanqueamiento después del rayado se comprueba por rayado mediante una moneda. Si en el sitio del rayado no puede apreciarse ningún tipo de blanqueamiento, entonces este resultado se evalúa como excelente (Nota 5).

**Tabla 4: Formulaciones para sistemas de barniz transparente**

	Barniz transparente [A-4, A-5] (partes en peso)
Dispersión de UV (adaptada al 40 % de sólido)	150
Butilglicol / agua (1:1)	12
Irgacure® 500 <sup>3</sup>	1,5
Humectante BYK® 346 <sup>2</sup>	0,3
Espesante BYK® 425 <sup>7</sup>	0,4
<b>Total</b>	<b>164,2</b>

**Tabla 5: Condiciones de aplicación y curado para sistemas de barniz transparente**

	Barniz transparente [A-4]	Barniz transparente [A-5]
<b>Sustrato</b>	Madera	Vidrio
<b>Aplicación rasquetado por</b>	Rasqueta de caja, 1 x 150 µm, película húmeda	Rasqueta de caja, 1 x 150 µm, película húmeda
<b>Tiempo de aireación</b>	10 min, 50 °C	10 min, 50 °C
<b>Curado</b>	3, 5 m/min <sup>9</sup> (Hg) <sup>8</sup>	3, 5 m/min <sup>9</sup> (Hg) <sup>8</sup>

- 5 Después del curado por UV, los sustratos recubiertos se almacenan (vidrio 1 h a temperatura ambiente en desecador) y a continuación se someten a los ensayos.

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

Datos para el ensayo de aplicación técnica de sistemas	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 11	Ejemplo 14 (documento EP-B872 502)	Ejemplo 15 (documento EP-B942 022)	Ejemplo 16 (documento EP-B753 531)
Transparencia de la película <sup>10</sup> , barniz transparente [A-5]	5	5	5	5	5	5	5	5	2
Estabilidad durante el almacenamiento: 50 °C/24 h	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Estabilidad durante el almacenamiento: 40 °C/28 d	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Resistencia al agua <sup>11</sup> , barniz transparente [A-4]	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Resistencia al café <sup>11</sup> , barniz transparente [A-4]	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Resistencia a etanol/agua (50 %) <sup>11</sup> , barniz transparente [A-4]	5	5	5	5	5	4	4	4	5
Resistencia al vino tinto <sup>11</sup> , barniz transparente [A-4]	5	5	4-5	5	5	5	5	5	5
Resistencia al etanol (98 %) <sup>11</sup> , barniz transparente [A-4]	4-5	4	4	5	5	3	3	3	3
Dureza del péndulo según König, barniz transparente [A-5] Dureza del péndulo según König, [A-5]	29 s	20 s	13 s	19 s	41 s	pegajoso	14 s	14 s	10 s
Dureza del péndulo según König, barniz transparente [A-5] después del curado por UV	164 s, 158 s	144 s, 102 s	152 s, 112 s	181 s, 169 s	143 s, 125 s	129 s, 88 s	94 s, 77 s	182 s, 178 s	130 s, 116 s
Blanqueamiento después del arañazo <sup>12</sup> , barniz transparente [A-5]	5	5	5	5	5	5	5	4	5

5 En la formulación pigmentada, el Ejemplo 5) según la invención en comparación con los Ejemplos comparativos 14), 15) y 16) muestra resistencias a manchas claramente mejores a café y a vino tinto, así como una mejor resistencia a etanol. Además, para el Ejemplo 5) se alcanza un seco físico muy marcado y altas durezas del péndulo después del curado por radiación.

10 En la formulación de barniz transparente, los Ejemplos 5) a 9) son superiores a los Ejemplos comparativos 14) a 16) en las resistencias al etanol. Tendencialmente se alcanzan mayores durezas del péndulo tanto después del secado físico como también después del curado por radiación sin que se obtengan peores valores en el blanqueamiento después del rayado. En el Ejemplo comparativo 15) se observa mediante el valor algo peor para el blanqueamiento después del rayado que la alta dureza del péndulo después del curado por radiación, provocada especialmente por el alto contenido de acrilato de poliepoxi, conduce a una cierta fragilización de la película. El Ejemplo 11 no según la invención muestra claramente el efecto plastificante del poliéster que contiene ácido adípico después del secado físico y después del curado por radiación.

15

**REIVINDICACIONES**

1.- Dispersiones acuosas curables por radiación a base de acrilatos de poliuretano (i) que contienen como componentes estructurales

- 5 A) uno o varios compuestos oligoméricos o poliméricos con al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo copolimerizable por radicales,
- B) dado el caso uno o varios compuestos monoméricos distintos de A con una función hidroxil y al menos un grupo (met)acrilato,
- C) poliésteres que pueden obtenerse a partir de
- 10 C1) dioles alifáticos con 2 a 4 átomos de carbono entre las dos funciones OH y/o los trioles alifáticos y C2) ácidos di- y/o tricarbóxicos aromáticos,
- D) dado el caso polioles distintos de A a C,
- E) uno o varios compuestos con al menos un grupo reactivo con isocianato y adicionalmente grupos no iónicos, iónicos o capacitados para la formación de grupos iónicos, que actúan de forma dispersante para la dispersión de poliuretano,
- 15 F) poliisocianatos orgánicos,
- G) dado el caso compuestos distintos de A a E con al menos un grupo reactivo con isocianato.

2.- Dispersiones acuosas curables por radiación a base de acrilatos de poliuretano (i) según la reivindicación 1 que contienen adicionalmente un componente ii, tratándose de un diluyente reactivo que presenta al menos un grupo polimerizable por radicales.

20 3.- Dispersiones acuosas curables por radiación a base de acrilatos de poliuretano según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque el componente estructural C se usa al 5 al 75 % en peso, sumando los componentes A a G el 100 % en peso.

25 4.- Dispersiones acuosas curables por radiación a base de acrilatos de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el componente estructural C presenta un índice de OH de 20 a 500 mg de KOH/g de sustancia.

5.- Dispersiones acuosas curables por radiación a base de acrilatos de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque como componente estructural A se usan (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliéter-éster y (met)acrilatos de poliepoxi que, además de los grupos insaturados, también presentan grupos hidroxilo.

30 6.- Dispersiones acuosas curables por radiación a base de acrilatos de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque como componente C1 se usa 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-butanodiol, trimetiletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, glicerina y/o aceite de ricino y como componente C2 ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, los anhídridos de los ácidos mencionados y/o mezclas de los compuestos mencionados.

35

7.- Dispersiones acuosas curables por radiación a base de acrilatos de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque como componente C1 se usa 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol y/o trimetilolpropano y como componente C2 ácido isoftálico y/o ácido tereftálico.

40 8.- Dispersiones acuosas curables por radiación a base de acrilatos de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas porque como componente E se usa ácido 2-(2-amino-etilamino)etanosulfónico, ácido 3-(ciclohexilamino)propano-1-sulfónico, el producto de adición de isoforondiamina y ácido acrílico, ácido hidroxipivalico, ácido dimetilolpropiónico, trietanolamina, tripropanolamina, N-metildietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, poliéteres de poli(óxido de alqueno) mixtos monofuncionales que presentan  $\geq 40$  % en moles de unidades de óxido de etileno y  $\leq 60$  % en moles de unidades de óxido de propileno y/o mezclas de los compuestos mencionados.

45

9.- Dispersiones acuosas curables por radiación a base de acrilatos de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas porque como componente F se usa 1,6-hexametilendiisocianato, 1-

- 5 isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI), 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, sus mezclas entre sí, homólogos u oligómeros de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI) y 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano con grupos biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminooxadiazindiona y/o uretdiona, mezclas de estos homólogos u oligómeros entre sí, o mezclas de estos homólogos u oligómeros con los poliisocianatos previamente citados.
- 10.- Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas curables por radiación a base de acrilatos de poliuretano (i) según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque mediante la reacción de los componentes A-E en una o varias etapas de reacción con el componente F se obtiene un prepolímero de acrilato de poliuretano (i), pudiendo añadirse antes, durante o después de la preparación del prepolímero un agente de neutralización para la generación de los grupos iónicos necesarios para la dispersión, seguido de una etapa de dispersión mediante la adición de agua al prepolímero o la conversión del prepolímero en una preparación acuosa, pudiendo realizarse un alargamiento de la cadena mediante el componente G antes, durante o después de la dispersión.
- 15 11.- Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas curables por radiación a base de acrilatos de poliuretano (i) según la reivindicación 10, caracterizado porque las relaciones molares de grupos isocianato en F con respecto a grupos reactivos con isocianato en A, B, C, D y E ascienden a de 0,8 : 1 a 2,5 : 1.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque como otro componente uno o varios diluyentes reactivos se mezclan con al menos un grupo polimerizable por radicales (componente ii).
- 20 13.- Uso de las dispersiones acuosas curables por radiación según una de las reivindicaciones 1 a 9 para la preparación de recubrimientos, barnices o adhesivos.
- 14.- Agente de recubrimiento que contiene las dispersiones acuosas curables por radiación según la invención según una de las reivindicaciones 1 a 9 a base de acrilato de poliuretano, así como reticulantes a base de aminorresinas, poliisocianatos bloqueados, poliisocianatos no bloqueados, poliaziridinas y/o policarbodiimidias, y/o una o varias otras dispersiones.
- 25 15.- Sustratos recubiertos con agentes de recubrimiento según la reivindicación 14.