

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 100**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/67** (2006.01)

**C09D 175/16** (2006.01)

**C09D 167/07** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2005 E 05022994 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 1655318**

54 Título: **Dispersiones de aglutinante de uretano acuosas, de baja viscosidad, endurecibles por radiación, con altos contenidos en sólidos**

30 Prioridad:

**04.11.2004 DE 102004053186**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**18.12.2013**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)  
Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**MÜLLER, MANFRED;  
KOPP, RICHARD, DR.;  
FISCHER, WOLFGANG, DR. y  
WEIKARD, JAN, DR.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 435 100 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 aglutinante de uretano acuosas, de baja viscosidad, endurecibles por radiación, con altos contenidos en sólidos.

5 La invención se refiere a dispersiones de aglutinante de uretano acuosas, endurecibles por radiación con altos contenidos en sólidos con una baja viscosidad de procesamiento.

10 La preparación de dispersiones de poliuretano acuosas es estado de la técnica y se describe extensamente en la bibliografía de patentes y en obras de referencia. Las dispersiones se reticulan después de la aplicación sobre el sustrato y de la evaporación del agua en general a mayores temperaturas y/o con endurecedores especiales, lo que, no obstante, limita las posibilidades de uso. Estas limitaciones pueden evitarse mediante el uso de dispersiones de uretano reticulables por radiación.

15 Una posibilidad para la preparación de dispersiones de aglutinante acuosas, libres de disolvente, endurecibles por radiación, consiste en el uso de una combinación de un aglutinante endurecible por radiación y un emulsionante endurecible por radiación. A este respecto, en el emulsionante, para la hidrofiliación, se incorporan segmentos con centros iónicos, en particular grupos de sal de sulfonato o de ácido carboxílico, o segmentos hidrófilos no iónicos, como por ejemplo segmentos de polioxietileno. Otros productos se describen por ejemplo en el documento EP-A 0 584 734. En los ejemplos se preparan dispersiones con contenidos en sólidos de hasta el 62 %.

20 Dispersiones acuosas a base de poliuretanoacrilatos dispersables en agua, endurecibles por radiación, cuya preparación y uso se dan a conocer en el documento EP-A 0 753 531. Según este procedimiento pueden prepararse dispersiones con un perfil de propiedades excelente y contenidos en sólidos de hasta el 60 % en peso, pudiendo ajustarse las propiedades de manera correspondiente a los requisitos mediante la elección precisa de los componentes de síntesis del aglutinante.

25 El documento EP-A-0 320 734 da a conocer aglutinantes solubles en agua, endurecibles con luz UV para el recubrimiento superficial de por ejemplo madera, que contienen un compuesto de poliéster hidrófilo, insaturado, preparado a partir de polietilenglicoles, un derivado de trimetilolpropano, anhídrido del ácido maleico y ácido acrílico, pudiendo añadirse acrilato de hexanodiol como diluyente de reacción e inhibidores.

30 Sin embargo, en todos los procedimientos conocidos hasta el momento, para un manejo práctico, en particular con respecto a la viscosidad de las formulaciones, se ponen límites al contenido en sólidos, que por lo general se encuentran en un contenido en sólidos máximo de aproximadamente el 50 al 65 % en peso. Pero son deseables dispersiones con un contenido en sólidos aún mayor, porque de este modo pueden reducirse los costes de preparación, almacenamiento, transporte, aplicación y el tiempo requerido para la eliminación del agua después de la aplicación. Desde el punto de vista del procesador es especialmente deseable una formulación libre de agua y libre de codisolvente (forma de entrega al 100 %), que pueda mezclarse *in situ* con la cantidad de agua necesaria para ajustar una viscosidad deseada y entonces procesarse.

35 Por lo tanto, la invención se basa en el objetivo de proporcionar pinturas de baja viscosidad, acuosas, de endurecimiento por UV con un contenido en sólidos de hasta el 90 % en peso y superior, o aglutinantes diluibles en agua de manera correspondiente *in situ*. Así mismo las dispersiones de alta concentración presentarán una buena estabilidad en almacenamiento para otorgar un tiempo de almacenamiento y de procesamiento suficiente.

40 Este objetivo se consigue mediante una combinación especial de dos aglutinantes insaturados. Las combinaciones de aglutinante de acuerdo con la invención presentan una reactividad muy alta y, tras el endurecimiento, llevan a películas libres de velo con buena adherencia, bajo amarilleo, buena resistencia mecánica y química y buena resistencia a arañazos, en particular una resistencia mejorada frente a mantequilla, aceite y parafinas.

Son por lo tanto objeto de la presente invención composiciones de aglutinante libres de agua y de codisolvente (A), que se componen de una mezcla de

45 (A1) al menos un uretanoacrilato como aglutinante hidrófobo, libre de emulsionante, que contiene grupos polimerizables mediante radiación de alta energía y

(A2) al menos un compuesto de poliéster insaturado hidrófilo a base de

(a) al menos un ácido dicarboxílico insaturado y/o sus anhídridos,

50 (b) al menos un compuesto de poli(óxido de alquileo) con un peso molecular de 106 a 2000 Dalton, preferentemente de 200 a 1000 Dalton, de manera especialmente preferente de 200 a 500 Dalton, con al menos 2 grupos hidroxilo terminales y al menos 2 unidades de oxialquileo, que se componen al menos al 50 %, preferentemente al menos al 70 %, de manera especialmente preferente al menos al 90 % de unidades de oxietileno, y

(c) al menos un compuesto hidroxifuncional que presenta por molécula al menos un grupo insaturado polimerizable seleccionado del grupo de los grupos vinilo, alilo, metacrililo o acrililo.

Junto con el componente (A1) pueden utilizarse eventualmente también diluyentes reactivos comercialmente disponibles, tales como por ejemplo diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de hexanodiol, acrilato de isobornilo o triacrilato de trimetilolpropano.

5 Los componentes (A1) y (A2) se utilizan en una relación en peso de 90:10 a 50:50, preferentemente de 90:10 a 60:40, de manera especialmente preferente de 85:15 a 75:25.

Así mismo son objeto de la invención dispersiones acuosas que contienen las combinaciones de aglutinante de acuerdo con la invención (A).

10 100 partes en peso de la dispersión acuosa de acuerdo con la invención contienen al menos 10 partes en peso, preferentemente al menos 40 partes en peso, de manera especialmente preferente al menos 60 partes en peso de la combinación de aglutinante endurecible por radiación (A). Eventualmente pueden añadirse 100 partes en peso de la dispersión acuosa hasta 200 partes en peso de aditivos habituales (B), tales como por ejemplo agentes barrera y/o espesantes y/u otros componentes de pintura tales como por ejemplo iniciadores, pigmentos, cargas o agentes de mateado y eventualmente hasta 30 partes en peso de al menos un disolvente polar, miscible con agua (C).

15 Hidrófobo en el sentido de la presente invención significa que sin la adición de un emulsionante el componente (A1) no puede dispersarse de forma estable en agua en una concentración de más del 20 % en peso.

El uretanoacrilato (A1) se prepara mediante esterificación de

d) al menos un compuesto hidroxílico difuncional con al menos 2 grupos oxietileno incorporados por molécula, con, con respecto a los grupos hidroxilo en (d), un defecto molar en

20 e) ácido acrílico y/o ácido metacrílico y posterior reacción de los grupos hidroxilo aún existentes con

f) al menos un poliisocianato con grupos isocianato unidos a restos de carbono alifáticos.

25 Para la preparación del uretanoacrilato (A1) se utilizan (d) compuestos hidroxílicos con al menos 2 grupos oxietileno incorporados por molécula. Estos compuestos son estado de la técnica y se obtienen por ejemplo mediante reacción de compuestos de dihidroxilo tales como glicoles, por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol o butano-1,4-diol, o compuestos polihidroxílicos tales como por ejemplo trimetilolpropano o glicerol con al menos 2 moles de óxido de etileno por mol de compuesto hidroxílico.

30 Aductos de 1 mol de trimetilolpropano y de 2 a 15 moles de óxido de etileno se utilizan preferentemente como (d). También pueden utilizarse mezclas de estos compuestos. Se prefieren especialmente aductos de trimetilolpropano y 3 - 6 moles de óxido de etileno.

Estos compuestos hidroxílicos se esterifican con un ácido monocarboxílico insaturado (e), preferentemente ácido acrílico o ácido metacrílico, de manera especialmente preferente ácido acrílico. A este respecto, los grupos hidroxilo presentes en los compuestos hidroxílicos se esterifican sólo hasta del 50 al 95 %, preferentemente hasta del 70 al 90 %, de manera especialmente preferente hasta del 80 al 90 %.

35 Los grupos hidroxilo libres aún presentes se hacen reaccionar a continuación con al menos un (f) poliisocianato con grupos isocianato unidos a restos de C alifáticos, de modo que se unen entre sí varios de los compuestos hidroxílicos parcialmente acrilados a través de grupos uretano.

40 Di- y poliisocianatos adecuados (f) son poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos. Pueden utilizarse también mezclas de tales poliisocianatos. Ejemplos de poliisocianatos adecuados son butilendiisocianato, de hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4 y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos o sus mezclas de cualquier contenido isomérico, isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato o sus derivados con estructura de uretano, isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona, iminoxadiazindiona y mezclas de los mismos. Se prefieren hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato y los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos así como sus mezclas.

45 La relación de equivalentes de los grupos isocianato con respecto a los grupos hidroxilo libres se selecciona preferentemente en el intervalo de 1:0,9 a 1:1,1, de manera especialmente preferente en el intervalo de 1:0,95 a 1:1,05.

50 La reacción entre el componente de isocianato y el compuesto hidroxílico se cataliza preferentemente con pequeñas cantidades de un catalizador de uretano habitual. Para ello son adecuados compuestos de bismuto, de zinc, de estaño o aminas terciarias, en particular trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2;2;2]-octano, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutilestaño. La cantidad del catalizador puede adaptarse por el experto a los requisitos de la reacción. Cantidades habituales son por ejemplo del 0,01 al 2 % en peso, preferentemente del 0,05 al 1 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,07 al 0,6 % en peso, con respecto a la masa de conversión total.

Si el uretanoacrilato obtenido se almacena un tiempo prolongado, entonces se mezcla preferentemente con un

estabilizador para evitar una polimerización prematura, como por ejemplo 2,6-di-t-butil-4-metilfenol.

5 Para la preparación del poliéster insaturado de acción emulsionante (A2) se hacen reaccionar (a) ácidos dicarboxílicos insaturados o sus anhídridos o sus diésteres con alcoholes de bajo peso molecular, se prefiere anhídrido del ácido maleico, con (b) compuestos polihidroxílicos que contengan al menos el 50 %, preferentemente el 70 %, de manera especialmente preferente el 90 % de unidades de oxietileno (con respecto a la suma de las unidades de oxialquileno contenidas) y que presenten un peso molecular promedio en número Mn de 106 a 2000. Preferentemente como (b) se utilizan por ejemplo polietilenglicoles de cadena media a cadena larga con pesos moleculares de 200 a 1000, de manera especialmente preferente de 200 a 500.

Eventualmente, el componente b) puede contener adicionalmente hasta el 10 % en peso de propilenglicol.

10 La relación de equivalentes de (anhídrido de) ácido dicarboxílico insaturado (a) con respecto a compuestos polihidroxílicos (b) se selecciona de modo que las cadenas poliméricas formadas presenten grupos carboxilo como grupos terminales.

15 Estos grupos carboxilo libres se esterifican con compuestos monohidroxi-funcionales (c) con al menos un grupo insaturado polimerizable por molécula, tal como por ejemplo trimetilolpropano-dialiléter, acrilato de hidroxietilo; acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, diacrilato de trimetilolpropano, monoacrilato-monometacrilato de glicerol o sus productos de reacción con caprolactona. Preferentemente se utilizan por ejemplo trimetilolpropano-dialiléter, diacrilato de trimetilolpropano, acrilato de hidroxietilo, se prefiere especialmente trimetilolpropano-dialiléter.

20 Es además objeto de la invención un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa que contiene la composición de aglutinante de acuerdo con la invención, caracterizado porque la composición de aglutinante se diluye con agua, ajustándose la viscosidad de pintura deseada mediante la cantidad del agua añadida.

25 Es además objeto de la invención un procedimiento para la dilución de la composición de aglutinante de acuerdo con la invención con agua, caracterizado porque en primer lugar se prepara una dispersión al 70 % de la composición de aglutinante de acuerdo con la invención en agua, añadiéndose a 70 partes en peso de la mezcla de (A1) y (A2) 30 partes en peso de agua corriente con agitación lenta y emulsionándose a continuación durante 2 minutos a alto número de revoluciones (velocidad periférica del disco agitador: aproximadamente 20 m/s) por medio de un disolvedor. Con un número de revoluciones reducido se añaden los componentes acuosos. Esta dispersión concentrada puede diluirse entonces mediante la adición de agua corriente adicional hasta el contenido en sólidos deseado.

En el caso del procesamiento adicional directo puede añadirse también *in situ* el agua con agitación simple.

30 Si el contenido en sólidos debe ser superior al 70 %, entonces la composición de aglutinante de acuerdo con la invención se prepara directamente en la relación de mezcla deseada y para el mezclado se procede tal como se describió anteriormente.

Los aditivos no acuosos deben dispersarse antes de la emulsión de la mezcla de (A1) y (A2) en esta mezcla.

35 Las pinturas pigmentadas se dispersarán dependiendo del grado de pigmentación/nivel de carga o bien en resina pura o bien después de la preparación previa de una emulsión madre (aproximadamente al 75 %) por medio de un disolvedor. En el caso de una dispersión en la resina, el material molido debe enfriarse antes de la emulsión a 35 °C.

Para el endurecimiento por UV son necesarios iniciadores líquidos. Éstos se añaden a la resina antes de la emulsión. Antes del endurecimiento por radiación el agua debe estar completamente evaporada.

40 Así mismo, es objeto de la presente solicitud un procedimiento para la preparación de recubrimientos, caracterizado porque se aplica sobre un sustrato una dispersión acuosa que contiene las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención, se elimina el agua y a continuación se endurece.

45 Los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden aplicarse mediante las técnicas habituales sobre diferentes sustratos, tales como por ejemplo mediante inyección, aplicación con rodillo, aplicación con rasqueta, colada, pulverización, extensión o inmersión. Los sustratos se seleccionan del grupo de madera, metal, plástico, papel, cuero, materiales textiles, fieltro, vidrio o sustratos minerales. Los sustratos preferidos son madera y plásticos.

Los grosores de capa aplicados (antes del endurecimiento) se encuentran normalmente entre 0,5 y 1000 µm, preferentemente entre 5 y 500 µm, de manera especialmente preferente entre 15 y 200 µm.

50 El endurecimiento puede realizarse térmicamente o mediante la acción de radiación de alta energía. Preferentemente el endurecimiento se realiza mediante la acción de radiación de alta energía, es decir, radiación UV o luz natural, por ejemplo luz de longitud de onda de 200 a 700 nm, o mediante irradiación con electrones de alta energía (radiación electrónica, de 150 a 300 keV). Como fuentes de radiación para luz o luz UV sirven por ejemplo lámparas de vapor de mercurio de alta o media presión, pudiendo estar modificado el vapor de mercurio mediante dopado con otros elementos tales como galio o hierro. Así mismo son posibles láseres, lámparas pulsadas

(conocidas con la denominación de irradiadores relámpago UV), lámparas halógenas o irradiadores de excímero. Los irradiadores pueden estar equipados con filtros que impiden la salida de una parte del espectro de irradiador emitido. Por ejemplo, puede filtrarse por ejemplo por motivos higiénicos de trabajo la radiación correspondiente al UV-C o UV-C y UV-B. Los irradiadores pueden estar instalados con una ubicación fija, de modo que el material a irradiar se haga pasar por medio de un dispositivo mecánico por la fuente de radiación o los irradiadores pueden ser móviles y el material a irradiar no varía su ubicación durante el endurecimiento. La dosis de radiación suficiente habitualmente para la reticulación en el caso del endurecimiento por UV se encuentra en el intervalo de 80 a 5000 mJ/cm<sup>2</sup>.

La irradiación puede realizarse eventualmente también con exclusión de oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte o atmósfera reducida en oxígeno. Como gases inertes son adecuados preferentemente nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles o gases de combustión. Además, la irradiación puede tener lugar recubriéndose el recubrimiento con medios transparentes para la radiación. Ejemplos de ello son por ejemplo láminas de plástico, vidrio o líquidos tales como el agua.

Dependiendo de la dosis de radiación y de las condiciones de endurecimiento pueden variarse el tipo y la concentración del iniciador usado eventualmente de manera conocida por el experto.

De manera especialmente preferente, para el endurecimiento se utilizan irradiadores de alta presión de mercurio en instalaciones estacionarias. Entonces se utilizan fotoiniciadores en concentraciones del 0,1 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 al 3,0 % en peso con respecto a los sólidos del recubrimiento. Para el endurecimiento de estos recubrimientos se usa preferentemente una dosis de 200 a 3000 mJ/cm<sup>2</sup> medida en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 600 nm.

Como iniciadores para una polimerización radicalaria pueden utilizarse como componente (B) iniciadores que pueden activarse mediante radiación y/o térmicamente. Los fotoiniciadores, que se activan mediante luz UV o luz visible, se prefieren a este respecto. Los fotoiniciadores son compuestos en sí conocidos, comercialmente disponibles, diferenciándose entre iniciadores unimoleculares (tipo I) y bimoleculares (tipo II). Sistemas adecuados (tipo I) son tales como compuestos cetónicos aromáticos, por ejemplo benzofenonas en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. Son más adecuados iniciadores (tipo II) tales como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina por ejemplo óxido de 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres del ácido fenilgloxílico, canfoquinona,  $\alpha$ -aminoalquilfenonas,  $\alpha$ , $\alpha$ -dialcoxiacetofenonas y  $\alpha$ -hidroxialquilfenonas. Se prefieren fotoiniciadores, que pueden incorporarse fácilmente en medios de recubrimiento acuosos. Tales productos son por ejemplo Irgacure® 500, Irgacure® 819 DW (empresa Ciba, Lampertheim, DE), Esacure® KIP (empresa Lamberti, Aldizzate, Italia). Pueden utilizarse también mezclas de estos compuestos.

Si el endurecimiento se inicia térmicamente, son adecuados compuestos de peróxido tales como peróxidos de diacilo por ejemplo peróxido de benzoilo, hidroperóxido de alquilo tal como monohidroperóxido de diisopropilbenceno, perésteres alquílicos tales como perbenzoato de terc-butilo, peróxidos de dialquilo tales como peróxido de di-terc-butilo, peroxidicarbonatos tales como dicetilperóxido-dicarbonato, peróxidos inorgánicos tales como peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio o también compuestos azo tales como 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamidas], 1-[(ciano-1-metiletil)azo]formamidas, 2,2'-azobis(N-butyl-2-metilpropionamidas), 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metilpropionamidas), 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamidas}, 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamidas}, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietyl]propionamidas, además también benzopinacol. Se prefieren compuestos que son solubles en agua o que se encuentran como emulsiones acuosas. Estos formadores de radicales pueden combinarse con aceleradores de manera conocida.

Como agentes adicionales (B) se utilizan por ejemplo agentes barrera. Los agentes barrera son ceras, preferentemente parafinas con un punto de fusión entre 35 °C y 100 °C, preferentemente de 40 °C a 80 °C. Se añaden a las dispersiones de aglutinante preferentemente en forma de dispersiones acuosas. Se concentran en la interfase de aire - dispersión acuosa e impiden así la inhibición de la polimerización mediante el oxígeno del aire.

Además, aditivos (B) que pueden usarse son estabilizadores, agentes fotoprotectores tales como absorbedores de UV y aminas con impedimento estérico (HALS, *Hindered Amine Light Stabilizer*), además antioxidantes, cargas así como coadyuvantes de pinturas, por ejemplo agentes antidecantación, antiespumantes y/o humectantes, agentes de nivelación, plastificantes, catalizadores, disolventes auxiliares y/o espesantes así como pigmentos, colorantes y/o agentes de mateado. Estos agentes adicionales son conocidos por el experto y estado de la técnica.

Como componente (C) se utilizan disolventes polares, miscibles con agua. Como disolventes que pueden diluirse con agua pueden utilizarse por ejemplo alcoholes de bajo peso molecular tales como etanol, isopropanol o cetonas de bajo peso molecular tales como por ejemplo acetona o butanona (metiletilcetona).

Mediante la adición de estos disolventes en cantidades de como máximo hasta el 10 %, preferentemente el 5 %, de manera especialmente preferente menos del 2 %, con respecto a la dispersión acuosa, se desplaza la viscosidad de las dispersiones en el campo de los altos contenidos en sólidos a valores más bajos. Esto significa que la denominada montaña de agua se desplaza a menores contenidos en sólidos, es decir, con el mismo contenido en

sólidos elevado, se reduce sustancialmente la viscosidad.

Las dispersiones de aglutinante acuosas que contienen las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención pueden combinarse sin problemas con aglutinantes adicionales tales como dispersiones de poliuretano o dispersiones de poliuretano que eventualmente pueden ser también hidroxifuncionales.

- 5 Es también objeto de la invención el uso de las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención para la preparación de agentes de recubrimiento que pueden utilizarse como adhesivos, masas obturadoras y pinturas. Se prefiere el uso para el recubrimiento de madera, por ejemplo en el recubrimiento de muebles o de parqué.

- 10 Las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención no contienen prácticamente ningún porcentaje volátil. Pueden utilizarse preferentemente como componentes de reacción de endurecimiento por UV para por ejemplo pinturas al agua libres de disolvente y de amina, transparentes y pigmentadas, con brillo y mates. Las pinturas que se producen a partir de las mismas son brillantes, resistentes a arañazos y resistentes frente al agua, alcohol, disolventes y productos químicos domésticos.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1: Preparación del uretanoacrilato (A1)

- 15 4905,04 partes en peso de un producto de adición, esterificado con 2,6 moles de ácido acrílico, de 1 mol de trimetilpropano y 3,9 moles de óxido de etileno, se mezclan con 5,40 partes en peso de Desmorapid® Z (dilaurato de dibutilestano de Bayer AG, DE) y 5,40 partes en peso de 2,6-di-t-butil-4-metil-fenol como inhibidor y se calienta hasta 60 °C con conducción de aire. Entonces se añaden por goteo 494,96 partes en peso de isoforondiisocianato, manteniéndose la temperatura interior mediante enfriamiento exterior a 60 °C. Se agita adicionalmente, hasta que se consigue un contenido en NCO de  $\leq 0,1$  % en peso.
- 20

#### Ejemplo 2: Preparación del poliéster insaturado (A2)

Cantidades de uso:

397,26 g de polietilenglicol 400  
 91,86 g de trimetilpropano-dialiléter  
 105,20 g de anhídrido del ácido maleico  
 pasta de toluhidroquinona: 0,03 % con respecto a la cantidad de  
 mezcla (toluhidroquinona = 2-metilhidroquinona = 2,5-  
 dihidroxitolueno)

Realización del ensayo:

- 25 Polietilenglicol, anhídrido del ácido maleico y pasta de toluhidroquinona se calientan hasta 150 °C en aproximadamente 1 hora aprovechando la reacción exotérmica en un matraz de tres bocas de 1 l y se mantienen durante 3 horas a 150 °C, conduciéndose continuamente el volumen del matraz simple por hora de nitrógeno. Después se enfría hasta 130 °C conduciendo el doble del volumen del matraz por hora de nitrógeno y con conducción de nitrógeno adicional se añade el trimetilpropano-dialiléter. Entonces se calienta en 4 horas por etapas hasta 180 °C (150, 160, 170, 180 °C), se mantiene la temperatura a 180 °C hasta que se alcanza la viscosidad (al 75 % en estireno) de 30 a 35".
- 30

Se enfría hasta 160 °C y se mantiene a esta temperatura hasta que se alcanza la viscosidad al 75 % en estireno de 40a 45" (valor pretendido: 43"; índice de acidez 25 - 15).

A continuación se enfría hasta  $\leq 80$  °C y se envasa.

- 35 **Ejemplo 3:** Preparación de una dispersión acuosa, diluible, al 70 % de la mezcla del uretanoacrilato (A1) según el ejemplo 1 y del poliéster insaturado (A2) según el ejemplo 2

- Se disponen 70 partes en peso de una mezcla de 20 partes en peso del emulsionante según el ejemplo 2 y 80 partes en peso del uretanoacrilato según el ejemplo 1, se añaden con agitación lenta 30 partes en peso de agua corriente y a continuación se emulsiona durante aproximadamente 2 minutos a alto número de revoluciones (velocidad periférica del disco agitador: 20 m/s) por medio de un disolvedor. Con un número de revoluciones reducido se añaden los componentes restantes acuosos de la formulación. La mezcla presenta en función de la formulación utilizada eventualmente una estabilidad en almacenamiento limitada. En el transcurso de este tiempo ésta puede diluirse mediante la adición de agua adicional hasta el contenido en sólidos deseado.
- 40

Si el contenido en sólidos debe mayor del 70 %, entonces la mezcla puede prepararse directamente en la relación de mezcla deseada y para el mezclado se procede tal como se describió anteriormente.

45

**Ejemplo 4:** Comportamiento de dilución con agua

- Si se preparan, según el procedimiento descrito en el ejemplo 3, dispersiones acuosas de la mezcla 80:20 de uretanoacrilato y resina emulsionante con distintas cantidades de agua, entonces se obtienen dispersiones con viscosidad creciente con un contenido en sólidos creciente con un máximo de aproximadamente 10.000 mPas (denominado "montaña de agua") a aproximadamente el 80 % en peso de sólidos/20 % en peso de agua (25 °C). Después cae la viscosidad de nuevo hasta un intervalo < 1.000 mPas al 90 % en peso de sólidos.

**Tabla 1**

Comportamiento de dilución de una mezcla de resina de el 80 % en peso de uretanoacrilato (ejemplo 1) y el 20 % en peso de resina emulsionante (ejemplo 2)											
Contenido en sólidos [% en peso]	100	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50
Contenido en agua [% en peso]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Viscosidad a 23 °C [mPas]											
Forma de entrega de resina	1.900	800	900	6.000	10.000	6.500	1.500	200	100	< 20	< 20
Forma de entrega de resina + 2 % de acetona	1.900	1.100	600	100	400	4.000	7.000	4.000	300	< 20	< 20
Forma de entrega de resina + 2 % de etanol	1.900	1.100	700	200	600	2.700	4.500	2.700	200	< 20	< 20

- Mediante la adición del 2 % en peso de etanol o el 2 % en peso de acetona puede reducirse esta "montaña de agua" al nivel de la viscosidad y desplazarse hacia contenidos en sólidos más bajos/contenidos en agua más altos, de modo que también en el intervalo de un contenido en sólidos de aproximadamente el 80 a > 90 % en peso se genere un intervalo de baja viscosidad que sea especialmente adecuado para el procesamiento.

Además, la viscosidad se encuentra ya sin adición de disolvente para concentraciones de sólidos de hasta aproximadamente el 70 % en peso en un intervalo adecuado para el procesamiento.

- Dependiendo de la viscosidad de las formulaciones pueden utilizarse procedimientos de aplicación tales como aplicación con rodillo, pulverización, colada, entre otros.

**Ejemplo 5:** Solubilidad del uretanoacrilato de acuerdo con el ejemplo 1 en agua desionizada y agua corriente

- 100 partes en peso del uretanoacrilato según el ejemplo 1 se sacuden intensamente en 100 partes en peso de agua en un embudo de decantación. Después de la separación de fases se analizan las dos fases con respecto a su contenido en agua (valoración según Karl Fischer). Se obtienen los siguientes resultados:

**Tabla 2**

Tipo de agua	% de agua en la fase orgánica	% de agua en la fase acuosa
Agua desionizada	4,0	100,1
Agua corriente	3,4	100,5

Los valores de agua de la fase acuosa (> 100%) son debidos a la imprecisión creciente a mayores contenidos en agua de la valoración de Karl-Fischer.

- El ensayo muestra que el uretanoacrilato según el ejemplo 1 es prácticamente insoluble en agua. El propio uretanoacrilato puede absorber una pequeña cantidad de agua, esta fase, sin embargo, no es homogénea (enturbiamiento).

**Ejemplo 6:** Ejemplo de aplicación. Preparación de una pintura por rodillo transparente, mate

- A la mezcla de resina, obtenida a partir del ejemplo 3, de uretanoacrilato y emulsionante (de este 100 partes en peso) se le añaden respectivamente 2 partes en peso de agente de mateado (Deuteron® MK, empresa Schöner, Achim-Uphusen y Gasil® EBN, empresa Omya DE) así como 3 partes de Esacure® KIP 100F (Fratelli Lamberti, Italia). Después con 43 y 11 partes de agua corriente se realiza la emulsión y dilución adicional tal como se describe en el ejemplo 3. La viscosidad de la pintura al 65 % descrita en este caso asciende aproximadamente a 2200 mPa·s/23 °C. Después del almacenamiento durante la noche (maduración) se aplica esta pintura con

## ES 2 435 100 T3

aproximadamente 15 g/m<sup>2</sup> sobre láminas preimpregnadas, se ventila durante aproximadamente 1 min a 60 °C y se endurece a una velocidad de cinta de 7 m/min/irradiador de 80 W (o bajo gas inerte mucho más rápidamente). Resulta una pintura resistente a arañazos, resistente, satinada con brillo.

**REIVINDICACIONES**

1. Composiciones de aglutinante libres de agua y de codisolvente (A), que se componen de una mezcla de  
(A1) al menos un uretanoacrilato como aglutinante hidrófobo, libre de emulsionante, que contiene grupos polimerizables mediante radiación de alta energía y  
5 (A2) al menos un compuesto de poliéster insaturado hidrófilo a base de
  - a) al menos un ácido dicarboxílico insaturado y/o sus anhídridos,
  - b) al menos un compuesto de poli(óxido de alquileo) con un peso molecular de 106 a 2000 Dalton, con al menos 2 grupos hidroxilo terminales y al menos 2 unidades de oxialquileo que se componen al menos al 50 % de unidades de oxietileno, y
  - 10 c) al menos un compuesto hidroxifuncional que presenta por molécula al menos un grupo insaturado polimerizable seleccionado del grupo de los grupos vinilo, alilo, metacrililo o acrililo.
2. Composiciones de aglutinante libres de agua y de codisolvente de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el uretanoacrilato (A1) está constituido por
  - d) al menos un compuesto hidroxílico difuncional con al menos 2 grupos oxietileno incorporados por molécula,
  - 15 e) ácido acrílico y/o ácido metacrílico y
  - f) al menos un poliisocianato con grupos isocianato unidos a restos de carbono alifáticos.
3. Composiciones de aglutinante libres de agua y de codisolvente de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el uretanoacrilato (A1) contiene un estabilizador para impedir una polimerización prematura.
4. Composiciones de aglutinante libres de agua y de codisolvente de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizadas porque** el estabilizador es 2,6-di-t-butil-4-metil-fenol.  
20
5. Dispersiones acuosas que contienen combinaciones de aglutinante (A) de acuerdo con la reivindicación 1.
6. Procedimiento para la preparación de la dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** la composición de aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1 se diluye con agua, ajustándose la viscosidad de pintura deseada y/o combinaciones de aglutinante mediante la cantidad del agua añadida.
- 25 7. Procedimiento para diluir la composición de aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en primer lugar se prepara una dispersión al 70 % de la composición de aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1 en agua, añadiéndose a 70 partes en peso de la mezcla de (A1) y (A2) 30 partes en peso de agua corriente con agitación lenta y emulsionándose a continuación durante 2 minutos a una velocidad periférica del disco agitador de aproximadamente 20 m/s por medio de un disolvedor.
- 30 8. Procedimiento para la preparación de recubrimientos, **caracterizado porque** la dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 5 se aplica sobre un sustrato, porque se elimina el agua y a continuación se endurece.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** el sustrato es madera.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** el endurecimiento tiene lugar mediante la acción de radiación de alta energía.
- 35 11. Uso de las composiciones de aglutinante libres de agua y de codisolvente (A) de acuerdo con la reivindicación 1 como adhesivos, masas obturadoras o pinturas.
12. Uso de las composiciones de aglutinante libres de agua y de codisolvente (A) de acuerdo con la reivindicación 1 como componente de reacción de endurecimiento por UV en pinturas al agua libres de disolvente y libres de amina.