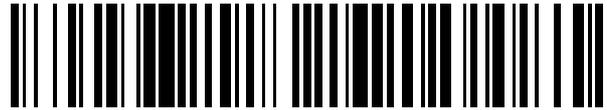


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 466 002**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/34 (2006.01)
C08G 18/65 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/68 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C09D 175/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2011 E 11704638 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2542600**

54 Título: **Dispersiones acuosas de poliuretano**

30 Prioridad:

02.03.2010 DE 102010009896

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

09.06.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SOMMER, STEFAN;
LUEHMANN, ERHARD y
FLORES, JULIÁN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 466 002 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 acuosas de poliuretano

La presente invención describe agentes de revestimiento curables de forma oxidativa y curables por radiación basadas en dispersiones acuosas de poliuretano, un procedimiento para la preparación de los mismos, el uso de los agentes de revestimiento como lacas y/o adhesivos, y objetos y sustratos provistos de estas lacas y/o adhesivos.

Los sistemas de revestimiento acuosos curables por radiación basados en dispersiones de poliuretano se usan en el revestimiento, entre otros, de madera, plásticos y cuero, y se distinguen por un conjunto de propiedades positivas, tales como buena resistencia a productos químicos y estabilidad mecánica. Una ventaja particular es el curado ultrarrápido de la capa superior de poliuretano por reticulación de los dobles enlaces etilénicos contenidos en el polímero con ayuda de radiación de alta energía. Una ventaja adicional de los sistemas de revestimiento acuosos es la baja viscosidad. Esto es particularmente ventajoso para aplicaciones por pulverización.

Una tendencia actual, especialmente en la industria del mueble, es emplear dispersiones acuosas de poliuretano curables por radiación en formulaciones pigmentadas blancas, negras o de tono coloreado. En este contexto, ciertos tonos de color, tales como por ejemplo amarillo, rojo o negro, resultan ser particularmente difíciles, puesto que tienen una absorción muy alta en los intervalos de longitud de onda en los que los fotoiniciadores disponibles en el mercado absorben radiación. La consecuencia es que la polimerización inducida por radiación transcurre de forma incompleta y que el revestimiento puede destruirse muy fácilmente de forma mecánica o por productos químicos. Además, no se consigue una buena adhesión al sustrato porque las capas inferiores de la laca permanecen blandas (Garrat, P. G., Strahlenhärtung, 1996, pág. 115-131, Vincentz Verlag, Hannover).

Los documentos EP-A 753 531 y EP-A 942 022 describen dispersiones de acrilato de poliuretano, entre otras, basadas en poliepoxi(met)acrilatos. Se describe la combinación con poliéster polioles, aunque no la combinación con poliésteres que contienen ácidos grasos insaturados. Los ligantes descritos solo se curan inadecuadamente en formulaciones pigmentadas con color, de manera que las resistencias a productos químicos o influencias mecánicas son deficientes.

El documento EP-A 1 914 253 desvela dispersiones de acrilato de poliuretano basadas en poliésteres modificados con ciclopentadieno. Los poliésteres modificados con ciclopentadieno pueden contener también, entre otros, ácido graso de aceite de soja o ácido oleico (α_2), pero estos no son esenciales. Los poliepoxi(met)acrilatos, entre otros, sirven como unidades que contienen acrilato. No se desvela la combinación de poliepoxi(met)acrilatos aromáticos con poliésteres que contienen ácidos grasos insaturados. Los ligantes descritos en el documento EP- A 1 914 253 tienen un perfil de propiedades inadecuado en una formulación pigmentada con color (véase el Ejemplo 6 en la presente solicitud).

El documento EP-A 613 915 desvela dispersiones de acrilato de poliuretano que contienen del 20 al 80 % de ésteres que contienen unidades polietilenglicol, alcoholes grasos insaturados o ácidos insaturados. Los ésteres que contienen alcoholes grasos insaturados o ácidos insaturados se consiguen por reacción de ácidos grasos insaturados o ácido acrílico con glicidil ésteres. Los poliepoxi(met)acrilatos aromáticos no se describen. Adicionalmente un experto en la materia puede ver que el contenido muy alto de unidades polietilenglicol conduce a revestimientos que son muy hidrófilos y, por lo tanto, susceptibles a los agentes colorantes y disolventes.

El documento WO-A 2006047431 describe dispersiones de poliuretano que son curables por radiación y aquellas que no son curables por radiación, que contienen poliésteres basados en ácidos grasos insaturados hidroformilados. Los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados están hidroformilados o hidrogenados por la hidroformilación. Los dobles enlaces para curado oxidativo, por lo tanto, ya no están presentes en las dispersiones de poliuretano.

En el documento WO-A 2005021615, en una primera etapa, los ácidos grasos insaturados B) se añaden a los epóxidos aromáticos A), en una segunda etapa un poliácrilato se injerta en los dobles enlaces de los ácidos grasos con monómeros de (met)acrilato C) y, finalmente, el producto obtenido de esta manera se usa como un educto para una dispersión de acrilato de poliuretano curable por radiación. Los monómeros de (met)acrilato, tales como (met)acrilato de hidroxietilo e hidroxipropilo, se emplean como el componente curable por radiación D) en la síntesis de la dispersión de acrilato de poliuretano. Puesto que los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados se han copolimerizado con monómeros de (met)acrilato, los dobles enlaces para curado oxidativo ya no están presentes en la dispersión de poliuretano.

Las resinas de laca de secado oxidativo basadas en ácidos grasos y aceites insaturados se conocen como resinas de alquido (Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P., Lehrbuch der Lacktechnologie, 1^a ed.; Vincentz: Hannover, 2000, pág. 62-65). Estos son sistemas no acuosos que, debido a su alta viscosidad, deben diluirse con disolventes orgánicos o diluyentes reactivos de bajo peso molecular para poder emplearlos para aplicaciones por pulverización. La emisión de constituyentes orgánicos y/o la identificación como irritante son desventajas.

Se describen dispersiones acuosas de poliuretano de secado oxidativo basadas en resinas de alquido en los documentos DE-A 19917161 y DE-A 102006054237. Las lacas preparadas a partir de estas se secan con oxígeno atmosférico a temperatura ambiente o a temperatura elevada durante varias horas a días, opcionalmente en

presencia de desecantes. En comparación con las dispersiones de poliuretano curables por radiación, el curado completo es muy tedioso. Adicionalmente, las propiedades mecánicas y las resistencias químicas son inferiores a aquellas de las dispersiones de poliuretano curables por radiación.

5 Los documentos EP-A 451590 y DE-A 4405208 desvelan dispersiones acuosas de poliuretano basadas en poliésteres que contienen éter alílico. Tales dispersiones pueden tanto curarse por radiación como curarse de forma oxidativa. En comparación con los poliésteres que contienen ácidos grasos insaturados, los poliésteres que contienen éter alílico son significativamente más hidrófilos y conducen a resistencias químicas peores en el revestimiento. La combinación con poliepoxiacrilatos no se describe.

10 La combinación de dos mecanismos de reticulación tales como, por ejemplo, la combinación de polimerización por radicales libres inducida por radiación con uretanización por adición de poliisocianatos no bloqueados o bloqueados es igualmente conocida y se denomina curado doble. De esta manera, el documento WO-A 03106577 desvela agentes de revestimiento que contienen dispersiones acuosas de poliuretano, curables por radiación, y poliisocianatos no bloqueados, bloqueados, hidrofílicos y/o no hidrofílicos. Si se usan poliisocianatos no bloqueados, debe tenerse en cuenta la vida útil de la laca, es decir, que la laca gelifica en minutos a horas. La vida útil tiene una influencia considerable sobre el procedimiento de trabajo y, al final, conduce a una gran cantidad de residuo, puesto que la laca que no se requiere no puede reciclarse ni almacenarse. Si se usan poliisocianatos bloqueados, el revestimiento debe estufarse a temperaturas por encima de 100 °C después del curado por radiación, para efectuar el desbloqueo del isocianato. Tales temperaturas son una desventaja para los sustratos termosensibles tales como, por ejemplo, madera o plástico.

20 Por lo tanto, el objetivo era desarrollar ligantes acuosos curables por radiación que tuviesen mejores resistencias químicas y mecánicas que hasta ahora en formulaciones coloreadas. En particular, después del secado físico, deben dar como resultado películas que sean resistentes al apelmazamiento, y los revestimientos deben tener una alta resistencia a los agentes colorantes y disolventes.

25 Se ha descubierto, sorprendentemente, que las dispersiones acuosas curables por radiación de acrilatos de poliuretano conseguían buenas resistencias químicas y mecánicas en formulaciones coloreadas si estaban basadas tanto en poliepoxi(met)acrilatos aromáticos como en oligo- y poliésteres que contenían ácidos grasos insaturados. Los revestimientos de laca coloreada basados en tales ligantes consiguen una resistencia mecánica claramente mayor y mejores resistencias a productos químicos por curado por radiación y curado oxidativo que en el caso hasta ahora para lacas basadas en dispersiones de acrilato de poliuretano conocidas. En este contexto, la resistencia a los agentes colorantes en particular es inesperadamente buena. Después del curado ultrarrápido por radiación, los sustratos lacados ya son suficientemente resistentes a las tensiones mecánicas y químicas para procesarlos o ensamblarlos adicionalmente. La resistencia completa del revestimiento a las tensiones se consigue en unas horas al día, dependiendo de cómo se realice el curado oxidativo. Esta es una ventaja esencial respecto a los sistemas curables exclusivamente de forma oxidativa, puesto que en principio estos pueden procesarse adicionalmente solo después de horas o días de curado oxidativo. Los ligantes de acuerdo con la invención no tienen una vida útil, y la reticulación a temperatura elevada no es necesaria, puesto que la reticulación oxidativa también tiene lugar a temperatura ambiente.

La invención se refiere a dispersiones acuosas curables por radiación basadas en acrilatos de poliuretano (i), que están caracterizados porque el acrilato de poliuretano (i) contiene como componentes estructurales

- 40 A) uno o más poliepoxi(met)acrilatos aromáticos con un índice de OH de 20 a 300 mg de KOH/g de sustancia,
- B) opcionalmente compuestos que difieren de A) con al menos un grupo que es reactivo con respecto a isocianato y al menos un doble enlace curable por radiación,
- C) uno o más oligo- o poliésteres que contienen ácidos grasos insaturados con un índice de OH de 15 a 300 mg de KOH/g de sustancia y un índice de yodo mayor de 50 g de I₂/100 g de sustancia,
- 45 D) opcionalmente, uno o más compuestos que tienen al menos un grupo que es reactivo con respecto a isocianato, pero que no tienen dobles enlaces curables por radiación ni curables de forma oxidativa,
- E) uno o más compuestos con al menos un grupo que es reactivo con respecto a isocianato y, adicionalmente, al menos un grupo que tiene una acción de hidrofílicación,
- F) uno o más poliisocianatos orgánicos y
- 50 G) opcionalmente, compuestos que difieren de A) a F) con al menos una función amina.

La dispersión contiene opcionalmente un componente (ii), tratándose de diluyentes reactivos que presentan al menos un grupo que puede experimentar polimerización por radicales libres.

En el contexto de la presente invención, "(met)acrilato" se refiere a las funciones acrilato o metacrilato correspondientes, o a una mezcla de las dos.

ES 2 466 002 T3

El índice de OH se determinó de acuerdo con DIN 53240, y el índice de yodo de acuerdo con DIN 53241-1.

5 En este contexto, el componente estructural A) y, opcionalmente, los componentes B) y (ii) se emplean en cantidades tales que el contenido de dobles enlaces curables por radiación está entre 0,5 y 6,0, preferentemente entre 1,0 y 5,5, de forma particularmente preferente entre 1,5 y 5,0 mol/kg de los constituyentes no acuosos de la dispersión.

El componente (A) se emplea hasta una extensión del 5 al 45 % en peso, preferentemente del 10 al 40 % en peso, de forma particularmente preferente del 15 al 35 % en peso, añadiéndose los componentes (i) y (ii) hasta el 100 % en peso.

10 El componente (C) se emplea hasta una extensión del 15 al 65 % en peso, preferentemente del 20 al 55 %, de forma particularmente preferente del 25 al 50 % en peso, añadiéndose los componentes (i) y (ii) hasta el 100 % en peso.

Preferentemente, el contenido de unidades polietilenglicol es menor del 20 % en peso, basado en la suma de todos los constituyentes no acuosos de la dispersión.

15 Los poliepoxi(met)acrilatos, en sí conocidos, que contienen grupos hidroxilo con un índice de OH en el intervalo de 20 a 300 mg de KOH/g, preferentemente de 100 a 280 mg de KOH/g, de forma particularmente preferente de 150 a 250 mg de KOH/g, son adecuados como el componente A). Tales compuestos se describen en las páginas 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 poliepoxi(met)acrilatos aromáticos que contienen grupos hidroxilo están basados en productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con glicidil éteres aromáticos (epóxidos), preferentemente glicidil éteres aromáticos de bisfenol A y/o bisfenol F monoméricos, oligoméricos o poliméricos, o derivados alcoxilados de los mismos.

Los compuestos indicados como componente A) pueden usarse por sí mismos o también en mezclas.

25 El componente B) contiene uno o más compuestos elegidos entre el grupo que consiste en (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliéter-éster y poliésteres insaturados con unidades estructurales de éter alílico con un índice de OH en el intervalo de 15 a 300 mg de KOH/g de sustancia y alcoholes con funcionalidad monohidroxi que contienen grupos (met)acrilato.

De los (met)acrilatos de poliéster, 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 de sustancia, preferentemente de 60 a 200 mg de KOH/g de sustancia, se emplean como componente B). En total 7 grupos de constituyentes monoméricos pueden usarse como componente B) en la preparación de los (met)acrilatos de poliéster con funcionalidad hidroxi.

30 El primer grupo (a) contiene alcanodíoles o díoles o mezclas de estos. Los alcanodíoles presentan un peso molecular en el intervalo de 62 a 286 g/mol. Los alcanodíoles se eligen preferentemente entre el grupo de etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentil glicol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-2-butilpropanodiol. Los díoles preferidos son díoles que contienen oxígeno de éter, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilen-, polipropilen- o polibutilenglicoles con un peso molecular promedio en índice Mn en el intervalo de 200 a 4000, preferentemente de 300 a 2000, de forma particularmente preferente de 450 a 1200 g/mol. Los productos de reacción de los díoles mencionados anteriormente con ϵ -caprolactona, u otras lactonas, pueden emplearse análogamente como díoles.

40 El segundo grupo (b) contiene alcoholes trifuncionales y más que trifuncionales con un peso molecular en el intervalo de 92 a 254 g/mol y/o poliéteres iniciados en estos alcoholes. Los alcoholes trifuncionales y más que trifuncionales particularmente preferidos son glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol. Un poliéter particularmente preferido es el producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano con 4 moles de óxido de etileno.

45 El tercer grupo (c) contiene monoalcoholes. Los monoalcoholes particularmente preferidos se eligen entre el grupo de etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, ciclohexanol y alcohol bencílico.

50 El cuarto grupo (d) contiene ácidos dicarboxílicos con un peso molecular en el intervalo de 104 a 600 g/mol y/o anhídridos de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos preferidos y anhídridos de los mismos se eligen entre el grupo de ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, anhídrido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, dímeros hidrogenados de ácidos grasos tales como los indicados en el sexto grupo (f).

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

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

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

Los (met)acrilatos de poliéster B) que contienen grupos hidroxilo 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).

10 Los constituyentes particularmente preferidos del grupo (a) se eligen entre el grupo que consiste en etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentil glicol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-2-butilpropanodiol, dioles que contienen oxígeno de éter, elegidos entre el grupo de dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol. Los constituyentes preferidos del grupo (b) se eligen entre el grupo de glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol o el producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano con 4 moles de óxido de etileno. Los constituyentes particularmente preferidos de los grupos (d) y 15 (e) se eligen entre el grupo de anhídrido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido maleico, ácido fumárico, anhídrido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido dodecanoico, dímeros hidrogenados de ácidos grasos tales como los indicados en el 6º grupo (f) y anhídrido trimelítico. El constituyente preferido del grupo (g) es ácido acrílico.

20 Los grupos que tienen una acción dispersante, que generalmente se conocen de la técnica anterior, pueden incorporarse también opcionalmente en estos (met)acrilatos de poliéster. De esta manera, los polietilenglicoles y/o metoxipolietilenglicoles pueden usarse como una proporción del componente alcohol. Los polietilenglicoles y polipropilenglicoles iniciados en alcoholes y copolímeros de bloque de los mismos y los monometil éteres de estos poliglicoles pueden usarse como compuestos. El monometil éter de polietilenglicol con un peso molecular promedio en índice Mn en el intervalo de 500 a 1500 g/mol es particularmente adecuado.

25 Adicionalmente, es posible, después de la esterificación, hacer reaccionar algunos de los grupos carboxilo no esterificados, aún libres, en particular aquellos del ácido (met)acrílico, con mono-, di- o poliepóxidos. Los epóxidos preferidos son los glicidil éteres de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol y/o butanodiol monoméricos, oligoméricos o poliméricos, o derivados etoxilados y/o propoxilados de los mismos. Esta reacción puede usarse, en particular, para aumentar el índice de OH del (met)acrilato de poliéster, puesto que en cada caso se forma un grupo OH en la 30 reacción epóxido-ácido. El índice de ácido del producto resultante es entre 0 y 20 mg de KOH/g, preferentemente entre 0 y 10 mg de KOH/g y de forma particularmente preferente entre 0 y 5 mg de KOH/g de sustancia. La reacción está catalizada preferentemente por catalizadores, tales como trifenilfosfina, tioglicol, haluros de amonio y/o fosfonio y/o compuestos de zirconio o estaño, tales como etilhexanoato de estaño (II).

35 La preparación de (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 en las páginas 123 a 125 de P. K. T. Oldring (ed.) en Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres.

40 Los (met)acrilatos de poliéster que contienen grupos hidroxilo y se originan de la reacción de ácido acrílico y/o ácido (met)acrílico con poliéteres son análogamente adecuados como componente B), de esta manera, por ejemplo, los homo-, co- o copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o tetrahydrofurano en cualquiera de las moléculas iniciadoras con funcionalidad hidroxilo y/o amina tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, pentaeritritol, neopentil glicol, butanodiol y hexanodiol.

45 Los alcoholes con funcionalidad monohidroxi que contienen grupos (met)acrilato tales como, por ejemplo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, modificaciones alargadas con caprolactona de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, tales como Pemcure® 12A (Cognis, DE), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, los di-, tri- o penta(met)acrilatos, que tienen una funcionalidad monohidroxi promedio, de alcoholes polihídricos, tales como trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, trimetilolpropano etoxilado, propoxilado o alcoxilado, glicerol, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol o mezclas de calidad técnica de los mismos, son análogamente adecuados como el componente B).

50 Los productos de reacción de ácidos (met)acrílicos con compuestos de epóxido monoméricos que opcionalmente contienen dobles enlaces pueden emplearse también como alcoholes con funcionalidad monohidroxi que contienen grupos (met)acrilato. Los productos de reacción preferidos se eligen entre el grupo de ácido (met)acrílico con (met)acrilato de glicidilo o el glicidil éster de un ácido monocarboxílico saturado terciario. Los ácidos monocarboxílicos saturados terciarios son, por ejemplo, ácido 2,2-dimetilbutírico, ácido etilmetilbutírico, 55 etilmetilpentanoico, etilmetilhexanoico, etilmetilheptanoico y/o etilmetiloctanoico.

Los compuestos preferidos que contienen grupos insaturados se eligen entre el grupo de (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, triacrilato de pentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol y el producto de adición de glicidil éster del ácido etilmetilheptanoico con ácido

(met)acrílico y mezclas de calidad técnica de los mismos.

Los compuestos indicados como componente B) pueden usarse por sí mismos o también en mezclas.

5 El componente C) incluye oligo- o poliésteres con funcionalidad hidroxí que contienen ácidos grasos insaturados con un índice de OH de 15 a 300 mg de KOH/g de sustancia, preferentemente de 50 a 180 mg de KOH/g de sustancia, de forma particularmente preferente de 70 a 140 mg of KOH/g de sustancia y un índice de yodo mayor de 50 g de I₂/100 g de sustancia.

Los oligo- o poliésteres que contienen como componentes estructurales di-, tri-, tetroles y/o hexoles y ácidos grasos insaturados, opcionalmente di- y tri-ácidos alifáticos y/o aromáticos saturados adicionales, son adecuados como componente C).

10 Los di-, tri-, tetroles y/o hexoles como componentes estructurales para el componente C) son, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), dioles derivados de ácidos grasos diméricos, ácido 2,2-dimetil-3-hidroxi-propiónico (2,2-dimetil-3-hidroxi-propil éster), glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, ditrimetilolpropano, aceite de ricino, aceite de ricino parcialmente deshidratado, pentaeritritol y/o dipentaeritritol. Los ácidos grasos insaturados como componentes estructurales para el componente C) son, por ejemplo, ácido graso de aceite de semilla de lino, ácido graso de aceite de semilla de soja, ácido graso de aceite de girasol, ácido graso de aceite de semilla de colza y ácido graso de aceite de arenque, productos destilados que predominantemente (>60 % en peso) contienen ácido oleico, ácido linoleico, ácido lícnico, ácido araquidónico, ácido palmitoleico, ácido ricinoleico y ácido linoléico, se prefieren ácidos grasos insaturados que corresponden en su composición con respecto al radical ácido graso a las mezclas de ácido graso de origen natural tales como las que pueden obtenerse a partir de aceites vegetales o animales, por ejemplo aceite de semilla de soja, aceite de sebo, aceite de semilla de lino o aceite de girasol. Los di- y tri-ácidos alifáticos y/o aromáticos saturados pueden estar presentes también opcionalmente como componentes estructurales tales como, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido adípico, ácido hexahidroftálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico, ácidos grasos diméricos hidrogenados, ácido trimelítico y anhídridos análogos de los mismos.

30 El aceite de ricino parcialmente deshidratado, que se obtiene exponiendo el aceite de ricino a calor bajo catálisis ácida y se describe en el documento EP-A 709 414 (pág. 2, l. 37-40), es análogamente adecuado como el componente C).

35 Los productos de esterificación y transesterificación de ácidos grasos insaturados y/o aceites insaturados con al menos compuestos de poliol bifuncional, preferentemente componentes de hidroxilo tri- y tetra-funcionales tales como, por ejemplo, trimetiloletano, trimetilolpropano, glicerol, aceite de ricino y pentaeritritol, son análogamente adecuados como el componente C). Tales productos de transesterificación se describen en el documento EP-A 017 199 (página 10, l. 27 a página 11 l. 31).

40 Los productos adecuados adicionales que contienen ácidos grasos insaturados se describen en el documento EP-A 640 632 (pág. 2 l. 50 - 58 y pág. 3 l. 10 - 14). Se obtienen por esterificación de ácidos grasos insaturados y/o aceites insaturados con polioles. Los ejemplos de tales ácidos grasos que pueden mencionarse son ácido linoleico, ácido lícnico, ácido araquidónico, ácido palmitoleico y/o ácido linoléico, preferentemente aquellos que son mezclas de ácidos grasos de aceites vegetales o animales, por ejemplo aceite de semilla de soja, aceite de sebo, aceite de semilla de lino o aceite de girasol, que están transesterificados con polioles tales como, por ejemplo, trimetiloletano, trimetilolpropano, glicerol o pentaeritritol. Los productos de transesterificación de aceites insaturados tales como, por ejemplo, aceite de ricino deshidrogenado, aceite de girasol, aceite de semilla de soja, aceite de semilla de lino, aceite de sebo, aceite de oliva o mezclas de estos con trimetiloletano, trimetilolpropano, glicerol o pentaeritritol son particularmente preferidos.

50 Los componentes C) preferidos son productos de reacción de ácidos grasos insaturados tales como, por ejemplo, ácido oleico, ácido láurico, ácido linoleico y ácido linoléico, con aceite de ricino en presencia de glicerol y/o productos de reacción de aceites insaturados con aceite de ricino. Los ácidos grasos insaturados preferidos son aquellos que son mezclas de ácidos grasos insaturados que pueden obtenerse a partir de aceites vegetales o animales tales como, por ejemplo, aceite de semilla de soja, aceite de sebo, aceite de semilla de lino, aceite de girasol o aceite de oliva.

El componente C) es de forma particularmente preferente el producto de transesterificación de aceite de ricino y uno o más aceites con un índice de yodo mayor de 100.

55 El producto de transesterificación de aceite de ricino y aceite de semilla de soja es muy particularmente preferido como el componente C).

Las mezclas de los componentes C) descritos son análogamente adecuadas.

5 El componente D) contiene mono-, di- y/o trioles monoméricos que en cada caso tienen un peso molecular de 32 a 240 g/mol tales como, por ejemplo, metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, 2-butanol, 2-etilhexanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), dioles derivados de ácidos grasos diméricos, ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropiónico (2,2-dimetil-3-hidroxipropil éster), glicerol, trimetiloetano, trimetilolpropano, trimetilolbutano y/o aceite de ricino. Neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol y/o trimetilolpropano son los preferidos.

10 El componente D) contiene adicionalmente compuestos con funcionalidad hidroxil oligoméricos y/o poliméricos. Estos compuestos con funcionalidad hidroxil oligoméricos y/o poliméricos son, por ejemplo, poliésteres, policarbonatos, polioles de poliéter-carbonato, poliéteres C2, C3 y/o C4, poliéter ésteres y/o policarbonato poliésteres con una funcionalidad de 1,0 a 3,0, en cada caso con un peso molecular promedio en peso Pm en el intervalo de 300 a 4000, preferentemente de 500 a 2500 g/mol.

15 Los alcoholes de poliéster con funcionalidad hidroxil son aquellos basados en ácidos mono-, di- y tricarbónicos con di- y trioles monoméricos, tales como los ya indicados como componente D) y poliéster alcoholes basados en lactonas. Los ácidos carboxílicos son, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido adipico, ácido hexahidroftálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico, dímeros hidrogenados de ácidos grasos y ácidos grasos saturados tales como, por ejemplo, ácido palmítico y ácido esteárico. De los ácidos di- y tricarbónicos, pueden usarse también los anhídridos análogos.

20

Los poliéteroles con funcionalidad hidroxil pueden obtenerse, por ejemplo, por polimerización de éteres cíclicos o por reacción de óxidos de alquileno con una molécula iniciadora.

25 Los policarbonatos con funcionalidad hidroxil son policarbonatos terminados en hidroxilo, los policarbonatos accesibles por reacción de dioles, dioles modificados con lactona o bisfenoles, por ejemplo, bisfenol A, con fosgeno o diésteres de ácido carbónico, tales como difenil carbonato o dimetil carbonato. Los poliéter carbonato polioles con funcionalidad hidroxil son aquellos tales como se describe para constituir dispersiones de poliuretano en el documento DE 102008000478 A.

Los compuestos mostrados como componente D) pueden usarse por sí mismos o también en mezclas.

30 El componente E) comprende compuestos con al menos un grupo que es reactivo con respecto a isocianato y, adicionalmente, al menos un grupo que tiene una acción de hidrofiliación.

35 Los grupos que tienen una acción de hidrofiliación incluyen los grupos iónicos E1) y/o los grupos iónicos E1) que se originan de grupos potencialmente iónicos E2) (por ejemplo, por formación de sal), que pueden ser de naturaleza aniónica E1.1), tales como, por ejemplo, grupos sulfonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato, fosfonato, o de naturaleza catiónica E1.2), tales como, por ejemplo, grupos amonio, grupos potencialmente iónicos E2), es decir, grupos que pueden convertirse en grupos iónicos E1), por ejemplo, por formación de sal, y/o grupos no iónicos E3), tales como, por ejemplo, grupos poliéter, que pueden incorporarse en las macromoléculas por grupos reactivos con isocianato. Los grupos reactivos con isocianato que son preferentemente adecuados son grupos hidroxilo y amino.

40 Los compuestos que contienen grupos potencialmente iónicos E2) incluyen compuestos con grupos potencialmente aniónicos E2.1), tales como, por ejemplo, ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos, ácidos mono- y dihidroxifosfónicos, ácidos mono- y diaminofosfónicos y/o compuestos con grupos potencialmente catiónicos E2.2), tales como, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 2-propanolamina, dipropanolamina, tripropanolamina, N-metiletanolamina, N-metil-dietanolamina y N,N-dimetiletanolamina.

45 Los compuestos preferidos que contienen grupos potencialmente aniónicos E2.1) se eligen entre el grupo que consiste en ácido dimetilolpropiónico, ácido metilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)-alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiamina-propil- o butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamina-etilsulfónico, 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 isoforonadamina (1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano, IPDA) y ácido acrílico (documento EP-A 916 647, Ejemplo 1), el aducto de bisulfito sódico sobre but-2-en-1,4-diol poliéter sulfonato y el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, como se describe en el documento DE-A 2 446 440 en las páginas 5-9, fórmula I-III.

50

55 Los compuestos particularmente preferidos que contienen grupos potencialmente iónicos E2) son compuestos que contienen grupos carboxilo, ácido sulfónico y/o grupos amino terciarios tales como, por ejemplo, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido 3-(ciclohexilamino)propano-1-sulfónico, el producto de adición de isoforonadamina y ácido acrílico (documento EP 916 647 A1, Ejemplo 1), ácido hidroxipiválico, ácido dimetilolpropiónico, trietanolamina, tripropanolamina, N-metildietanolamina y/o N,N-dimetiletanolamina.

El componente E) contiene muy particularmente ácido hidroxipiválico y/o ácido dimetilolpropiónico como compuestos con grupos potencialmente iónicos.

5 Los grupos E3) adecuados que tienen una acción de hidrofiliación no iónica son, por ejemplo, éteres de óxido de polialquileno que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino y una o más unidades óxido de alquileno, al menos una de las cuales es una unidad óxido de etileno. Estos éteres de óxido de polialquileno son accesibles de una manera en sí conocida por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas.

10 Las moléculas iniciadoras adecuadas son, por ejemplo, monoalcoholes saturados, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles isoméricos, hexanoles, octanoles y nonanoles, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetil ciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfúrico, monoalquil éteres de dietilenglicol tales como, por ejemplo, monobutil éter de dietilenglicol, alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleílico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles isoméricos o metoxifenoles, alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinnamílico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitlohexilamina y aminas heterocíclicas secundarias tales como morfolina pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. El trimetilolpropano que está alcoxilado solo en un grupo OH es análogamente adecuado. Las moléculas iniciadoras preferidas son monoalcoholes saturados y trimetilolpropano que está alcoxilado solo en un grupo OH. El monobutiléter de dietilenglicol se usa de forma particularmente preferente como molécula de partida.

20 Los óxidos de alquileno que son adecuados para la reacción de alcoxilación son, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de 1-buteno y óxido de propileno, que pueden emplearse en la reacción de alcoxilación en cualquier secuencia también en una mezcla.

25 Los alcoholes de poliéter de óxido de polialquileno son poliéteres de óxido de polietileno puros o poliéteres de óxido de polialquileno mixtos, cuyas unidades óxido de alquileno incluyen unidades óxido de etileno en una extensión de al menos el 30 % en moles, preferentemente en una extensión de al menos el 40 % en moles. Los compuestos no iónicos preferidos son poliéteres de óxido de polialquileno mixtos monofuncionales que presentan al menos un 40 % en moles de unidades óxido de etileno y como máximo el 60 % en moles de unidades óxido de propileno. Los óxidos de polialquileno iniciados en trimetilolpropano con una funcionalidad de OH de 2 tales como, por ejemplo, Tegomer® D 3403 (Evonik Industries AG, Essen, DE) e Ymer® N 120 (Perstorp AB, Suecia) son análogamente preferidos.

30 Los ácidos mencionados como componente E2.1) se convierten en las sales correspondientes por reacción con agentes neutralizantes tales como trietilamina, etil-diisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoniaco, N-etilmorfolina, LiOH, NaOH y/o KOH. En este contexto, el grado de neutralización es preferentemente entre el 50 y el 125 %. El grado de neutralización se define como sigue: en el caso de polímeros con funcionalidad ácida, como el cociente de base y ácido; en el caso de polímeros con funcionalidad básica, como el cociente de ácido y base. Si la neutralización está por encima del 100 %, en el caso de polímeros con funcionalidad ácida se añade más base que grupos ácidos hay en el polímero; en el caso de polímeros con funcionalidad básica, se añade más ácido que grupos básicos hay en el polímero.

40 Las bases mencionadas como componente E2.2) se convierten en las sales correspondientes por reacción con agentes de neutralización tales como, por ejemplo, ácidos inorgánicos tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y/o ácido sulfúrico, y/o ácidos orgánicos tales como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido metano-, etano- y/o p-toluenosulfónico. En este contexto, el grado de neutralización es preferentemente del 50 al 125 %.

Los compuestos indicados como componente E) pueden usarse también en mezclas.

45 La hidrofiliación iónica y la combinación de hidrofiliación iónica y no iónica se prefieren respecto a la hidrofiliación puramente no iónica.

50 El componente F) son poliisocianatos elegidos entre el grupo de poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos, o mezclas de tales poliisocianatos. Los poliisocianatos adecuados son, por ejemplo, 1,3-ciclohexano-diisocianato, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1-metil-2,6-diisocianato-ciclohexano, tetrametilen-diisocianato, 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-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI), 4,4'-diisocianato-dicitlohexilmetano, 1,3-bis(isocianatometil)benceno (XDI), 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno (TMXDI), 4-isocianatometil-1,8-octano-diisocianato (triisocianatononano, TIN) (documento EP-A 928 799), homólogos u oligómeros de estos poliisocianatos indicados con grupos biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminoxadiazindiona y/o uretdiona y mezclas de los mismos.

55 Los compuestos con al menos dos grupos isocianato libres, al menos un grupo alofanato y al menos un doble enlace C=C, que puede experimentar polimerización por radicales libres, y está unido a través del grupo alofanato, tal como

se describe como el componente a) en el documento WO 2006089935 A1, son análogamente adecuados como el componente F).

5 Se prefieren 1,6-hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI) y 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, homólogos u oligómeros de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI) y 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano con grupos biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminooxadiazindiona y/o uretdiona y mezclas de los mismos.

Los compuestos indicados como componente F) pueden usarse por sí mismos o también en mezclas.

10 Las mono- y diaminas y/o amino alcoholes mono- o difuncionales se usan como componente G) para aumentar el peso molecular promedio en peso P_m de los acrilatos de poliuretano. Las diaminas preferidas son aquellas que son más reactivas con respecto a los grupos isocianato que el agua, puesto que el alargamiento del (met)acrilato de poliéster-uretano opcionalmente tiene lugar en medio acuoso. Las diaminas se eligen particularmente de forma preferente entre el grupo de etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isoforonadiamina, 1,3-fenilendiamina, 1,4-fenilendiamina, piperazina, 4,4'-difenilmetanodiamina, óxidos de polietileno con funcionalidad amino, óxidos de polipropileno con funcionalidad amino (conocidos con el nombre serie D Jeffamin[®] (Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Bélgica) e hidrazina. La etilendiamina es muy particularmente preferida.

15 Las monoaminas preferidas se eligen entre el grupo de butilamina, etilamina y aminas de la serie M Jeffamin[®] (Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Bélgica), óxidos de polietileno con funcionalidad amino, óxidos de polipropileno con funcionalidad amino y/o amino alcoholes.

20 Las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención basadas en acrilatos de poliuretano (i) están preferentemente libres de resina de poliéster insaturado modificada con dicitlopentadieno.

El componente (ii) son diluyentes reactivos, por los cuales se entienden compuestos que contienen al menos un grupo que puede experimentar polimerización por radicales libres, preferentemente grupos acrilato y metacrilato, y preferentemente ningún grupo reactivo con respecto a grupos isocianato o hidroxilo.

Los compuestos (ii) preferidos presentan de 2 a 6, preferentemente de 4 a 6 grupos (met)acrilato.

25 Los compuestos (ii) particularmente preferidos presentan un punto de ebullición de más de 200 °C a presión normal.

Los diluyentes reactivos se describen de forma general en P. K. T. Oldring (editor), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, vol. II, capítulo III: Reactive Diluents for UV & EB Curable Formulations, Wiley SITA Technology, Londres 1997.

30 Los diluyentes reactivos son, por ejemplo, los alcoholes metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, 2-butanol, 2-etilhexanol, dihidrodiciclopentadienol, alcohol tetrahidrofurfúrico, 3,3,5-trimetilhexanol, octanol, decanol, dodecanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), triciclohexanodimetanol, glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritrol, ditrimetilolpropano, dipentaeritrol y sorbitol, y derivados etoxilados y/o propoxilados de los alcoholes indicados, completamente esterificados con ácido (met)acrílico y las mezclas de calidad técnica obtenidas durante la (met)acrilación de los compuestos mencionados anteriormente.

35 El componente (ii) se elige preferentemente entre el grupo de (met)acrilatos de tetroles y hexoles tales como, por ejemplo, (met)acrilatos de pentaeritrol, ditrimetilolpropano, dipentaeritrol, sorbitol, pentaeritrol etoxilado, propoxilado o alcoxilado, ditrimetilolpropano, dipentaeritrol, sorbitol y derivados etoxilados y/o propoxilados de los alcoholes indicados y las mezclas de calidad técnica obtenidas durante la (met)acrilación de los compuestos mencionados anteriormente.

40 Todos los procedimientos conocidos de la técnica anterior pueden usarse para la preparación de las dispersiones de acuerdo con la invención, tales como procedimientos de emulsionante-fuerza de cizalla, acetona, mezcla de prepolímeros, emulsión en estado fundido, dispersión espontánea de cetimina y sólido o derivados de los mismos. Un sumario de estos procedimientos se encuentra en Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 4^a edición, volumen E20 / parte 2 en la página 1682, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987. Se prefieren el procedimiento de emulsión en estado fundido y de acetona. El procedimiento con acetona es particularmente preferido.

45 También es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas curables por radiación basadas en acrilatos de poliuretano (i), caracterizado porque un acrilato de poliuretano (i) se obtiene por reacción de los componentes A) a E) con el componente F) en una o más etapas de reacción, siendo posible que un agente de neutralización se añada antes, durante o después de la preparación del producto de adición de A) a F) para producir los grupos iónicos necesarios para la operación de dispersión, seguido de una etapa de dispersión por adición de agua al producto de adición de A) a F) o transferencia del producto de adición de A) a F) a un depósito acuoso, siendo posible que el alargamiento de cadena mediante el componente G) se realice antes, durante o

después de la dispersión.

También es objeto de la invención un procedimiento de acuerdo con la descripción anterior en el que se mezclan uno o más diluyentes reactivos (componente (ii)) que contienen al menos un grupo que puede experimentar polimerización por radicales libres.

- 5 Para la preparación de dispersiones acuosas curables por radiación basadas en acrilatos de poliuretano (i), los componentes A) a E) se introducen inicialmente en el reactor y se diluyen opcionalmente con acetona. El componente (ii) puede añadirse también opcionalmente a los componentes A) a E). Adicionalmente, es posible añadir los catalizadores para uretanización que se conocen en la técnica tales como, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño, octoato de estaño (II) y octoato de bismuto (III). Como una regla, la mezcla se calienta de 30 a 60 °C para iniciar la reacción. El poliisocianato o poliisocianatos F) se introducen después en la misma. La variante inversa también es posible, donde los poliisocianatos F) se introducen entonces inicialmente y los componentes reactivos con isocianato A) a E) se añaden. Los componentes A) a E) pueden añadirse también sucesivamente y en cualquier secuencia. La reacción por etapas de los componentes es análogamente posible, es decir, la reacción separada del componente F) con uno o más componentes reactivos con isocianato A) a E) antes de que el aducto obtenido se haga reaccionar adicionalmente con los componentes que aún no se han usado.

Para controlar la reacción, el contenido de isocianato se determina a intervalos regulares por valoración o espectroscopía de infrarrojos o infrarrojos cercanos.

Las proporciones molares de grupos isocianato en F) a los grupos en A) a E) que son reactivos con respecto a isocianato son de 0,8:1 a 2,5:1, preferentemente de 1,2:1 a 1,5:1.

- 20 Después de la preparación del acrilato de poliuretano (i) mediante el procedimiento de acuerdo con la invención a partir de los componentes A) a F), tiene lugar la formación de sal de los grupos del componente E) que tienen una acción dispersante, si esto aun no se ha realizado en las moléculas de partida. En el caso de que el componente E) contenga grupos ácidos, se emplean preferentemente bases elegidas entre el grupo de trietilamina, etilidipropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoniaco, N-etilmorfolina, LiOH, NaOH y/o KOH. En el caso de que el componente E) contenga grupos básicos, se emplean preferentemente ácidos elegidos entre el grupo de ácido láctico, ácido acético, ácido fosfórico, ácido clorhídrico y/o ácido sulfúrico. Si se emplean como componente E) compuestos que solo contienen grupos éter, esta etapa de neutralización se omite.

- Posteriormente, un diluyente reactivo (ii) o una mezcla de diluyentes reactivos (ii) puede añadirse opcionalmente. El componente (ii) se mezcla preferentemente de 30 a 45 °C. Tan pronto como se ha disuelto, la última etapa de reacción en la que, en medio acuoso, tiene lugar un aumento en el peso molecular y la formación de las dispersiones requeridas para el sistema de revestimiento de acuerdo con la invención sigue opcionalmente: el acrilato de poliuretano (i) sintetizado a partir de los componentes A) a F) y, opcionalmente, el diluyente o diluyentes reactivos (ii), opcionalmente disueltos en acetona, se introducen en el agua de dispersión, que contiene la amina o aminas G), con agitación vigorosa o, a la inversa, la mezcla de agua de dispersión-amina se agita en la solución de acrilato de poliuretano. Además se forman las dispersiones contenidas en el sistema de revestimiento de acuerdo con la invención. La cantidad de amina G) empleada depende de los grupos isocianato no reaccionados aún presentes. La reacción de los grupos isocianato aún libres con la amina G) puede tener lugar en una extensión del 35 % al 150 %. En el caso de que se emplee un déficit de amina G), los grupos isocianato aún libres reaccionan lentamente con agua. Si se usa un exceso de la amina G), los grupos isocianato sin reaccionar ya no están presentes y se obtiene un poliuretano con funcionalidad amina. Preferentemente, del 80 % al 110 %, de forma particularmente preferente del 90 % al 100 % de los grupos isocianato aún libres se hacen reaccionar con la amina G).

- En una variante adicional, es posible realizar el aumento en el peso molecular mediante la amina G) ya en solución de acetona, es decir, antes de la dispersión y, opcionalmente, antes o después de la adición del diluyente o diluyentes reactivos (ii).

En una variante adicional, es posible realizar el aumento de peso molecular mediante la amina G) después de la etapa de dispersión.

Si se desea, el disolvente orgánico - si está presente - puede retirarse por destilación. Las dispersiones tienen entonces un contenido de sólidos del 20 al 60 % en peso, en particular del 30 al 58 % en peso.

- 50 También es posible realizar la etapa de dispersión en paralelo, es decir, simultáneamente o al menos de forma parcialmente simultánea.

También es objeto de la invención el uso de las dispersiones acuosas curables por radiación de acuerdo con la invención para la producción de revestimientos, en particular de lacas y adhesivos.

- Después de la retirada del agua por procedimientos convencionales tales como calor, radiación térmica, aire movido opcionalmente secado y/o microondas, las dispersiones de acuerdo con la invención dan películas transparentes. Posteriormente se realizan el curado por radiación y el curado oxidativo. En este contexto, la secuencia de los dos

tipos de curado es según se desee. Preferentemente, el curado por radiación se realiza en primer lugar y posteriormente el curado oxidativo.

La radiación electromagnética, cuya energía, opcionalmente con adición de fotoiniciadores adecuados, es suficiente para efectuar la polimerización por radicales libres de dobles enlaces de (met)acrilato, es adecuada para la polimerización inducida por química de radiación.

La polimerización inducida por química de radiación se realiza preferentemente mediante radiación con una longitud de onda de 400 nm, tal como rayos UV, de electrones, X o gamma. La radiación UV se prefiere particularmente, iniciándose el curado por radiación UV en presencia de fotoiniciadores. En principio, se hace una distinción entre dos tipos de fotoiniciadores, los unimoleculares (tipo I) y los bimoleculares (tipo II). Los sistemas (tipo I) adecuados son compuestos de cetona aromática tales como, por ejemplo, benzofenonas, en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenonas (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. Los iniciadores (tipo II), tales como benzoína y sus derivados, bencil cetales, óxidos de acilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina, óxido de bisacilfosfina, ésteres de ácido fenil glioxílico, alcanforquinona, α -aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas y α -hidroxialquilfenonas son adicionalmente adecuados. Se prefieren los fotoiniciadores que pueden incorporarse fácilmente en los agentes acuosos de revestimiento. Tales productos son, por ejemplo, Irgacure[®] 500 (una mezcla de benzofenona y (1-hidroxiciclohexil) fenil cetona, empresa Ciba, Lampertheim, DE), Irgacure[®] 819 DW (óxido de fenil-bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina, empresa Ciba, Lampertheim, DE), Esacure[®] KIP EM (oligo-[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)-fenil]-propanona], empresa Lamberti, Aldizzate, Italia). También pueden emplearse mezclas de estos compuestos.

Los disolventes polares, tales como acetona e isopropanol, pueden emplearse para la incorporación de los fotoiniciadores.

El curado por radiación se realiza ventajosamente de 30 a 70 °C, porque el grado de conversión de los grupos (met)acrilato tiende a aumentar a una mayor temperatura. Esto puede dar como resultado mejores propiedades de resistencia. No obstante, debe tenerse en consideración una posible termosensibilidad del sustrato durante el curado por UV, de manera que las condiciones de curado óptimas para una combinación particular de agente de revestimiento/sustrato debe determinarlas el experto en la materia mediante experimentos preliminares sencillos.

En este contexto, el emisor o emisores de radiación que inician la polimerización por radicales libres pueden fijarse en su posición y el sustrato revestido se mueve al lado del emisor mediante dispositivos convencionales adecuados, o los emisores de radiación pueden moverse mediante dispositivos convencionales, de manera que los sustratos revestidos se fijan en su posición durante el curado. También es posible realizar la irradiación, por ejemplo en cámaras, donde el sustrato revestido se introduce en la cámara y la radiación se conecta entonces durante un cierto periodo de tiempo y, después de la irradiación el sustrato se retira de la cámara de nuevo.

El curado se realiza opcionalmente en una atmósfera de gas inerte, es decir, con exclusión de oxígeno, para evitar la inhibición de la reticulación por radicales libres con oxígeno.

En lugar del curado por radiación, puede realizarse también el curado térmico mediante radicales libres. Los peróxidos solubles en agua o emulsiones acuosas de iniciadores que no son solubles en agua son adecuados para esto. Estos agentes que forman radicales libres pueden combinarse con aceleradores de una manera conocida.

El curado oxidativo tiene lugar con oxígeno. En este contexto, el oxígeno atmosférico es generalmente suficiente.

Para el curado oxidativo, es posible calentar los sustratos de 30 a 200 °C durante varias horas para acelerar la reticulación oxidativa. Sin embargo, la reticulación oxidativa tiene lugar también a temperatura ambiente.

Para acelerar la reticulación oxidativa, pueden añadirse desecantes tales como, por ejemplo, sales de plomo, cobalto, hierro, manganeso y cobre.

Las dispersiones acuosas de poliuretano curables por radiación de acuerdo con la invención pueden aplicarse a los sustratos más diversos por técnicas convencionales, preferentemente pulverización, laminado, inmersión, impresión, revestimiento con cuchilla, vertido, cepillado y sumergido.

En principio, todos los sustratos pueden lacarse o revestirse con las dispersiones acuosas de poliuretano curables por radiación de acuerdo con la invención. Los sustratos preferidos se eligen entre el grupo que consiste en bases minerales, madera, materiales de madera, muebles, parquet, puertas, marcos de ventanas, objetos metálicos, plásticos, papel, cartón, corcho, sustratos minerales, materiales textiles o cuero. Son adecuados aquí como un imprimador y/o como laca superior. Además, las dispersiones acuosas de poliuretano curables por radiación de acuerdo con la invención pueden emplearse también en o como adhesivos, por ejemplo en adhesivos de contacto, en adhesivos activados por calor o en adhesivos de laminación.

Las dispersiones acuosas de poliuretano curables por radiación de acuerdo con la invención pueden emplearse por sí mismas pero también en mezclas de ligantes con otras dispersiones. Estas pueden ser dispersiones que

análogamente contienen grupos insaturados tales como, por ejemplo, dispersiones que contienen grupos polimerizables insaturados basadas en poliéster, poliuretano, poliepoxi(met)acrilato, poliéter, poliamida, polisiloxano, policarbonato, poliéster acrilato, poliuretano poliácrlato y/o poliácrlato.

5 Los sistemas de revestimiento de acuerdo con la invención pueden comprender también aquellas dispersiones basadas en poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliamidas, polivinil ésteres, polivinil éteres, polisiloxanos, policarbonatos y/o poliácrlatos que presentan grupos funcionales, tales como grupos alcoxisilano, grupos hidroxil y/o grupos isocianato opcionalmente presentes en forma bloqueada. Los sistemas de doble curado que pueden curarse a través de dos mecanismos diferentes pueden prepararse de esta manera.

10 Los agentes denominados de reticulación pueden añadirse análogamente de forma adicional al sistema de revestimiento de acuerdo con la invención para los sistemas de doble curado. Preferentemente se consideran poliisocianatos no bloqueados y/o bloqueados, poliaziridinas, policarbodiimidas y resinas de melamina. Los poliisocianatos hidrofiliados no bloqueados y/o bloqueados son particularmente preferidos para los agentes acuosos de revestimiento. Preferentemente se añade $\leq 20\%$ en peso, de forma particularmente preferente $\leq 10\%$ en peso del agente de reticulación sólido, basado en el contenido de sólidos del agente de revestimiento.

15 Los sistemas de revestimiento de acuerdo con la invención pueden comprender también dispersiones basadas en poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliamidas, polisiloxanos, polivinil éteres, polibutadienos, poliisoprenos, cauchos clorados, policarbonatos, ésteres de polivinilo, cloruros de polivinilo, poliácrlatos, poliuretano poliácrlatos, poliéster acrilatos, poliéter acrilatos, alquidos, poliexpóxidos o poliepoxi(met)acrilatos que no presentan grupos funcionales. El grado de densidad de reticulación, por tanto, puede reducirse, el secado físico puede influenciarse, por ejemplo acelerarse, o puede realizarse una elastificación o también un ajuste de la adhesión.

20 Las resinas de reticulante amino, sobre una base de melamina o urea, y/o los poliisocianatos con grupos poliisocianato libres o bloqueados, a base de poliisocianatos que opcionalmente contienen grupos de hidrofiliación a partir de hexametileno-diisocianato, diisocianato de isoforona y/o diisocianato de toluilideno con estructuras uretano, uretdiona, iminoxadiazindiona, isocianurato, biuret y/o alofanato pueden añadirse también al agente de revestimiento que contiene los acrilatos de poliuretano acuosos curables por radiación de acuerdo con la invención. Las carbodiimidas o poliaziridinas también son posibles como agentes reticulantes adicionales.

25 Los ligantes, sustancias auxiliares y aditivos conocidos en la tecnología del lacado tales como, por ejemplo, pigmentos, colorantes o agentes de mateado, pueden añadirse a o combinarse con los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención. Estos son aditivos de flujo y humectación, aditivos de deslizamiento, pigmentos, incluyendo pigmentos con efecto metálico, cargas, nanopartículas, partículas estabilizadoras de la luz, aditivos antiamarilleamiento, espesantes y aditivos para reducir la tensión superficial.

30 Los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención son adecuados para revestimientos sobre películas, teniendo lugar la deformación de la película revestida entre el secado oxidativo y el curado por UV.

35 Los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención son adecuados para lacas transparentes usadas sobre sustratos de madera y plástico, donde son importantes una resistencia al apelmazamiento después del secado físico y una buena resistencia a compuestos químicos después del curado por radiación.

Los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención son particularmente adecuados en formulaciones pigmentadas para la producción de revestimientos para madera y plásticos.

40 Los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención son muy particularmente adecuados en formulaciones pigmentadas con color y con negro para la producción de revestimientos para madera y plásticos.

La presente invención tiene por objeto análogamente agentes de revestimiento que contienen las dispersiones acuosas curables por radiación de acuerdo con la invención basadas en acrilato de poliuretano y agentes de reticulación basados en resinas de amino, poliisocianatos bloqueados, poliisocianatos no bloqueados, poliaziridinas y/o policarbodiimidas, y/o una o más dispersiones adicionales.

45 La presente invención tiene por objeto adicionalmente sustratos revestidos con los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención.

Ejemplos

El contenido de NCO se controló en cada caso mediante titulación de acuerdo con DIN 53185.

50 El contenido de sólidos de la dispersión de poliuretano se determinó gravimétricamente después de que todos los constituyentes no volátiles se hubieran retirado por evaporación, de acuerdo con DIN 53216.

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

El tiempo de flujo se determinó de acuerdo con DIN 53211 con ayuda de una copa DIN de 4 mm.

El índice de OH se determinó de acuerdo con DIN 53240 usando anhídrido acético, y el índice de yodo de acuerdo con DIN 53241-1.

Temperatura ambiente significa 23 °C.

1) Poliéster basado en aceites insaturados.

5 Se pesaron 3200 g de aceite de ricino y 1600 g de aceite de soja así como 2,4 g de hidróxido de litio en un reactor de 5 l con un dispositivo de destilación. Se hizo pasar una corriente de nitrógeno (5 l/h) a través de los reactantes. Se calentó hasta 240 °C en el transcurso de 140 min. Después de 7 h a 240 °C se enfrió. Índice de OH: 109 mg de KOH/g de sustancia, índice de ácido: 3,2 mg de KOH/g de sustancia, índice de yodo: 97 mg de I₂/100 g de sustancia.

10 2) Preparación de una dispersión acuosa de poliuretano curable por radiación (de acuerdo con la invención)

Se disolvieron 168,9 partes de diglicidil diacrilato de bisfenol A AgiSyn® 1010 (AGI Corp., Taipeh, Taiwán), componente A), 247,1 partes del poliéster 1), componente C), 32,0 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente E), 323,1 partes de 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, componente F) y 0,7 partes de dilaurato de dibutil estaño en 220 partes de acetona y se hizo reaccionar a 60 °C, mientras se agitaba, hasta un contenido de NCO del 4,0 % en peso. La neutralización se realizó después por adición y agitación de 21,0 partes de trietilamina y se añadieron 78,6 partes de tetraacrilato de ditrimetilopropano Ebecril® 140 (Cytec Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, Bélgica), componente (ii). La solución transparente se introdujo en 1230 partes de agua, mientras se agitaba. Posteriormente, una mezcla de 22,3 partes de etilendiamina, componente G), y 84,0 partes de agua se añadió a la dispersión, mientras se agitaba. La acetona se retiró después por destilación de la dispersión con un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión acuosa de poliuretano curable por radiación 2) con un contenido de sólidos del 37 % en peso, un tiempo de flujo de 18 s, un tamaño de partícula promedio de 95 nm y un valor de pH de 8,4.

3) Preparación de una dispersión acuosa de poliuretano curable por radiación (de acuerdo con la invención)

Se disolvieron 37,3 partes de diglicidil diacrilato de bisfenol A AgiSyn® 1010 (AGI Corp., Taipeh, Taiwán), componente A), 120,7 partes de poliéster acrilato AgiSyn® 720 (AGI Corp., Taipeh, Taiwán), componente B), 109,8 partes del poliéster 1), componente C), 8,2 partes de trimetilolpropano, componente D), 4,5 partes de 1,4-butanodiol, componente D), 22,1 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente E), 199,9 partes de 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, componente F) y 0,6 partes de dilaurato de dibutil estaño en 175 partes de acetona y se hizo reaccionar a 60 °C, mientras se agitaba, hasta un contenido de NCO del 1,9 % en peso. La neutralización se realizó entonces por adición y agitación de 15,2 partes de trietilamina. La solución transparente se introdujo en 900 partes de agua, mientras se agitaba. Posteriormente, una mezcla de 8,1 partes de etilendiamina, componente G), y 24,0 partes de agua se añadió a la dispersión, mientras se agitaba. La acetona se retiró después por destilación de la dispersión con un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión acuosa de poliuretano curable por radiación 3) con un contenido de sólidos del 40 % en peso, un tiempo de flujo de 24 segundos, un tamaño de partícula medio de 146 nm y un valor de pH de 8,8.

35 4) Preparación de una dispersión acuosa de poliuretano curable por radiación (no de acuerdo con la invención)

Se disolvieron 241,5 partes de diglicidil diacrilato de bisfenol A AgiSyn® 1010 (AGI Corp., Taipeh, Taiwán), componente A), 127,27 partes del poliéster Desmophen® PE 170 HN (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE), componente D), 5,25 partes de neopentilglicol, componente D), 31,98 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente E), 323,10 partes de 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, componente F) y 0,7 partes de dilaurato de dibutil estaño en 200 partes de acetona, y se hizo reaccionar a 50 °C mientras se agitaba, hasta un contenido de NCO del 3,7 % en peso. Una mezcla de 80,50 partes de triacrilato de glicerol propoxilado OTA 480 (Cytec Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, Bélgica), componente (ii) y 78,32 partes de tetraacrilato de ditrimetilopropano Ebecril® 140 (Cytec Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, Bélgica), componente (ii), se añadió a la solución obtenida de esta manera y se agitó. La neutralización se realizó después por adición y agitación de 22,93 partes de trietilamina. La solución transparente se introdujo en 1150 partes de agua, mientras se agitaba. Posteriormente, una mezcla de 22,36 partes de etilendiamina, componente G) y 134,2 partes de agua se añadió a la dispersión, mientras se agitaba. La acetona se retiró después por destilación de la dispersión con un ligero vacío. Se obtuvo una dispersión acuosa de poliuretano curable por radiación 4) con un contenido de sólidos del 40 % en peso, un tiempo de flujo de 34 segundos, un tamaño de partícula promedio de 125 nm y un valor de pH de 8,5.

5) Preparación de resina de poliéster modificada con dicitlopentadieno insaturada a1) del documento EP-A 1 914 253

Se pesaron 42,47 partes de anhídrido maleico y 22,95 partes de dietilenglicol en un aparato de acero de alta calidad con calentamiento eléctrico, serpentín de refrigeración interno, agitador tipo ancla, condensador de reflujo, columna, puente de vidrio y entrada o línea de paso de nitrógeno, se inertizó con nitrógeno y se calentó a 150 °C en el transcurso de una hora, mientras se hacía pasar nitrógeno y se usaba la reacción exotérmica, y se agitó a esta

temperatura durante una hora para concluir la formación del semi-éster. Después de enfriar a 140 °C, 16,45 partes de dicitopentadieno se añadieron y se mantuvo la preparación a 140 °C durante cuatro horas. Al final se determinaron el índice de ácido (205 +/- 5) y el índice de OH (< 15). Después se añadieron 5,95 partes de etilenglicol, 17,73 partes de dietilenglicol y 0,2 partes de toluhidroquinona. La mezcla se calentó hasta 190 °C, de manera que la temperatura de cabeza no subió por encima de 105 °C y se mantuvo hasta que se alcanzó un índice de ácido de aproximadamente 12 y un índice de hidroxilo de 105 a 125 mg de KOH/g de sustancia, por esterificación. Después del enfriamiento a 150 °C, se añadieron 0,1 partes de toluhidroquinona y 0,03 partes de trimetilhidroquinona. La mezcla se enfrió adicionalmente a 55 °C y se disolvió en acetona. Se obtuvo como resultado una solución al 71 % de una resina 5) de poliéster insaturada modificada con dicitopentadieno.

6) Preparación de una dispersión acuosa de poliuretano curable por radiación basada en una resina de poliéster modificada con dicitopentadieno insaturada, Ejemplo 2) del documento EP-A 1 914 253 (no de acuerdo con la invención)

Se disolvieron 158,4 partes de la solución de acetona preparada en el Ejemplo 5), 425,6 partes del poliéster acrilato Laromer® PE 44 F (BASF AG, Ludwigshafen, DE), componente B), 26,8 partes de ácido dimetilopropiónico, componente E), 50,4 partes de diisocianato de hexametileno y 102,2 partes de diisocianato de isoforona, componente F) y 0,6 partes de dilaurato de dibutil estaño en 180 partes de acetona y se hizo reaccionar a 50 °C mientras se agitaba hasta un contenido de NCO de 1,6 % en peso. Se añadieron 20,2 partes de trietilenamina a la solución de polímero obtenida de esta manera y se agitó. La solución transparente formada se introdujo después en 1100 partes de agua destilada, mientras se agitaba, y la mezcla de 10,2 partes de etilenediamina, componente G), y 31,0 partes de agua se añadió a la dispersión, mientras se agitaba. La acetona se retiró por destilación de la dispersión con un ligero vacío. Se obtuvo la dispersión de poliuretano 6) que contenía un poliéster modificado con dicitopentadieno insaturado con un contenido de sólidos del 40 % en peso, un tiempo de flujo de 27 s, un tamaño de partícula promedio de 112 nm y un valor de pH de 8,1.

Tabla 1: Formulaciones para sistemas pigmentados con color

	Laca pigmentada de amarillo [A-1] y laca pigmentada de rojo [A-2] sin desecante (partes en peso)	Laca pigmentada de amarillo [A-3] y laca pigmentada de rojo [A-4] con desecante (partes en peso)
Dispersión de UV ¹	100,0	100,0
BYK® 093 ²	0,4	0,4
BYK® 346 ³	0,3	0,3
Borchl® Oxy Coat ⁴	-	0,1
Acematt® TS 100 ⁵	0,5	0,5
Aquamatt® 208 ⁶	2,0	2,0
Irgacure® 500 ⁷	0,5	0,5
Irgacure® 819 DW ⁸	1,0	1,0
Tafigel® PU 50 ⁹	1,6	1,6
PigmentXfast® (amarillo o rojo) ¹⁰	5,9	5,9
Agua	11,2	11,2
Total	123,4	123,5

¹ Adaptado al 35 % de sólidos con agua/butil glicol = 1/1
² Anti-espumante basado en polisiloxano de la empresa BYK, Wesel, DE
³ Agente de flujo basado en un polidimetilsiloxano con funcionalidad hidroxil modificado con poliéter de la empresa BYK, Wesel, DE
⁴ Desecante para secado oxidativo basado en hierro de la empresa OMG Borchers GmbH, Langenfeld, DE
⁵ Agente de mateado basado en sílice de la empresa Evonik Industries AG, Essen, DE
⁶ Dispersión acuosa de una cera de polietileno de la empresa BYK, Wesel, DE
⁷ Una mezcla de benzofenona y (1-hidroxilciclohexil)fenilcetona de la empresa Ciba, Lampertheim, DE
⁸ Óxido de fenilbis-(2,4,6-trimetilbenzoi)-fosfina de la empresa Ciba, Lampertheim, DE
⁹ Espesante basado en poliuretano de la empresa Münzing Chemie GmbH, Heilbronn, DE
¹⁰ Pigmento amarillo: amarillo Xfast® 1256 (amarillo arilida), pigmento rojo: rojo Xfast® 3860 (diceto-pirrol-pirrol) de la empresa BASF SE, Ludwigshafen, DE

Tabla 2: Condiciones de aplicación y curado para sistemas pigmentados con color

Sustrato	Lacas pigmentadas [A-1], [A-2], [A-3], [A-4]
Aplicación por revestimiento con cuchilla	Madera Cuchilla con carcasa, 2 x 150 µm, película húmeda
Secado térmico	10 min, 50 °C
Curado por radiación	3 m/min (Ga + Hg), 80 W

Después del secado térmico para la evaporación del agua, los revestimientos de los Ejemplos 2, 3 y 4 eran muy resistentes al apelmazamiento, es decir, podía presionarse con un dedo sobre el revestimiento sin dejar huella. El revestimiento del Ejemplo 6 aún era ligeramente pegajoso y, correspondientemente, sensible al polvo o destrucción mecánica. Después del curado por radiación, los sustratos revestidos se almacenaron durante tres días a temperatura ambiente y después se sometieron a los ensayos. Durante los tres días a temperatura ambiente tuvo lugar el curado oxidativo por oxígeno atmosférico.

Tabla 3: Datos sobre el ensayo de técnica de uso de la laca pigmentada de amarillo sin desecante [A-1], 1 hora después del curado por radiación, antes del curado oxidativo

Ensayo de técnica de uso¹¹				
	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4 (comparación)	Ejemplo 6 (EP-A 1 914 253)
Dispersión UV				
Resistencia al agua, 16 h	4	4	4	3
Resistencia a café, 16 h	3	3	4	3
Resistencia a vino tinto, 16 h	3	3	4	3
Resistencia a etanol/agua (50 %), 6 h	3	3	3	1
Resistencia a etanol/agua (50 %), 16 h	3	3	3	1

¹¹ Las propiedades de resistencia se evalúan por inspección visual después de la exposición (duración en horas):

10 Calificación 5: Sin cambios visibles (sin daño).

Calificación 4: Ligero cambio en el brillo o el tono de color, solo visible si la fuente de luz se refleja en la superficie de ensayo por encima o cerca de la marca y se refleja directamente al ojo del observador, o solo algunas marcas demarcadas detectables (anillo de hinchamiento detectable o reblandecimiento no detectable con la uña).

15 Calificación 3: pueden verse ligeras marcas desde distintos ángulos de visualización, por ejemplo, recién detectable un círculo o área circular casi completos (anillo de hinchamiento detectable, trayectorias de arañado con la uña detectables)

Calificación 2: marcado severo, pero la estructura superficial en gran medida permanece sin cambiar (anillo de hinchamiento cerrado, trayectoria de arañado detectables).

20 Calificación 1: marcado severo, pero la estructura superficial en gran medida permanece sin cambiar, puede arañarse una marca hasta el fondo.

Para el curado oxidativo, los revestimientos se almacenaron a temperatura ambiente durante tres días.

Tabla 4: Datos sobre el ensayo de técnica de uso de la laca pigmentada de amarillo sin desecante [A-1] después del curado por radiación y curado oxidativo

Ensayo de técnica de uso¹²				
	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4 (comparación)	Ejemplo 6 (EP-A 1 914 253)
Dispersión UV				
Resistencia al agua, 16 h	4	4	4	3
Resistencia a café, 16 h	5	5	5	3
Resistencia a vino tinto, 16 h	5	4	4	3
Resistencia a etanol/agua (50 %), 6 h	4	3	3	1
Resistencia a etanol/agua (50 %), 16 h	4	3	3	1

¹² véase la nota al pie 11 de la Tabla 3

25

Tabla 5: Datos sobre el ensayo de técnica de uso de la laca pigmentada de amarillo con desecante [A-3] después del curado por radiación y curado oxidativo

Ensayo de técnica de uso¹³				
Dispersión UV	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4 (comparación)	Ejemplo 6 (EP-A 1 914 253)
Resistencia al agua, 16 h	5	5	4	3
Resistencia a café, 16 h	5	5	5	3
Resistencia a vino tinto, 16 h	5	5	4	3
Resistencia a etanol/agua (50 %), 6 h	5	4	3	1
Resistencia a etanol/agua (50 %), 16 h	4	3	3	1

¹³ véase la nota al pie 11 de la Tabla 3

5

Tabla 6: Datos sobre el ensayo de técnica de uso de la laca pigmentada de rojo sin desecante [A-2], después del curado por radiación y el curado oxidativo

Ensayo de técnica de uso¹⁴				
Dispersión UV	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4 (comparación)	Ejemplo 6 (EP-A 1 914 253)
Resistencia al agua, 16 h	4	4	4	3
Resistencia a café, 16 h	5	5	5	3
Resistencia a vino tinto, 16 h	5	4	4	3
Resistencia a etanol/agua (50 %), 6 h	4	3	3	1
Resistencia a etanol/agua (50 %), 16 h	3	3	3	1

¹⁴ véase la nota al pie 11 de la Tabla 3

Tabla 7: Datos sobre el ensayo de técnica de uso de la laca pigmentada de rojo con desecante [A-4], después del curado por radiación y curado oxidativo

Ensayo de técnica de uso¹⁵				
Dispersión UV	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4 (comparación)	Ejemplo 6 (EP-A 1 914 253)
Resistencia al agua, 16 h	5	5	4	3
Resistencia a café, 16 h	5	5	5	3
Resistencia a vino tinto, 16 h	5	5	4	3
Resistencia a etanol/agua (50 %), 6 h	5	4	3	1
Resistencia a etanol/agua (50 %), 16 h	5	3	3	1

¹⁵ véase la nota al pie 11 de la Tabla 3

10 La Tabla 3 muestra la resistencia química directamente después del curado por radiación. Un curado oxidativo apenas ha tenido lugar en este punto en el tiempo. Los revestimientos de los Ejemplos 1 y 2 de acuerdo con la invención tienen ya resistencias bastante buenas y están al nivel del Ejemplo de Comparación 4. A partir de la experiencia, los revestimientos de sistemas de secado puramente oxidativo tales como, por ejemplo, aquellos de resinas de alquido o dispersiones acuosas de poliuretano basadas en resinas de alquido, aún son muy blandos en este punto en el tiempo, y el ensayo de las resistencias mecánica y química, por lo tanto, no se realizó con estos sistemas.

15 Los sustratos que están revestidos con los ligantes de acuerdo con la invención pueden ya ensamblarse y posteriormente curarse adicionalmente de forma oxidativa durante el almacenamiento o durante el transporte.

20 El efecto del curado oxidativo, que tiene lugar a temperatura ambiente tres días después del curado por radiación, se muestra en las Tablas 4 a 7. Los Ejemplos 2 y 3 de acuerdo con la invención muestran mejores resistencias que los Ejemplos de Comparación 4 y 6, tanto en la laca amarilla como la roja sin desecante (Tablas 4 y 6). Esto queda claro en particular en el caso de agua/etanol (50 %). Debe enfatizarse de nuevo que el Ejemplo 4, de hecho, está basado en poliepoxiacrilato, pero sin estar presentes poliésteres que contengan ácidos grasos insaturados. La ventaja de la combinación de poliepoxiacrilato y poliésteres que contienen ácidos grasos insaturados como en los Ejemplos 2 y 3, por tanto, queda clara.

Mediante la adición de desecante (Tablas 5 y 7), la resistencias de los Ejemplos 2 y 3 se hacen aún mejores, mientras que en los Ejemplos 4 y 6 no se observa mejora, puesto que no contienen grupos curables de forma oxidativa. La adición de desecante acelera el curado oxidativo. Los revestimientos sin desecante llegarán a resultados igual de buenos después de un tiempo más largo.

- 5 Queda igualmente claro que los mayores contenidos de poliepoxiacrilato aromático y poliéster que contiene ácidos grasos insaturados en el Ejemplo 2 conducen a mejores resistencias en comparación con el Ejemplo 3.

REIVINDICACIONES

1. Dispersiones acuosas curables por radiación basadas en acrilatos de poliuretano (i), **caracterizadas porque** el acrilato de poliuretano (i) contiene como componentes estructurales
- 5 A) uno o más poliepoxi(met)acrilatos aromáticos con un índice de OH de 20 a 300 mg de KOH/g de sustancia,
 C) uno o más oligo- o poliésteres que contienen ácidos grasos insaturados con un índice de OH de 15 a 300 mg de KOH/g de sustancia y un índice de yodo mayor de 50 g de I₂/100 g de sustancia,
 E) uno o más compuestos con al menos un grupo que es reactivo con respecto a isocianato y adicionalmente al menos un grupo que tiene una acción de hidrofiliación y
 F) uno o más poliisocianatos orgánicos.
- 10 2. Dispersiones acuosas curables por radiación basadas en acrilatos de poliuretano (i), de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** contienen un componente B) que difiere de A) con al menos un grupo que es reactivo con respecto a isocianato y al menos un doble enlace curable por radiación.
- 15 3. Dispersiones acuosas curables por radiación basadas en acrilatos de poliuretano (i), de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas porque** contienen un componente D) que tiene uno o más compuestos con al menos un grupo que es reactivo con respecto a isocianato, pero ningún doble enlace curable por radiación ni curable de forma oxidativa.
- 20 4. Dispersiones acuosas curables por radiación basadas en acrilatos de poliuretano (i), de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas porque** contienen un componente G) que difiere de A) a F) con al menos una función amina.
- 25 5. Dispersiones acuosas curables por radiación basadas en acrilatos de poliuretano (i), de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas porque** la dispersión acuosa contiene como componente (ii) un diluyente reactivo con al menos un grupo que puede experimentar polimerización por radicales libres.
- 30 6. Dispersiones acuosas curables por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas porque** el componente A) contiene el producto de reacción de ácido (met)acrílico con glicidil éteres aromáticos que se eligen entre el grupo que consiste en bisfenol A) y/o bisfenol F monoméricos, oligoméricos o poliméricos, o derivados alcoxilados de los mismos.
- 35 7. Dispersiones acuosas curables por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas porque** el componente C) contiene productos de esterificación y transesterificación de ácidos grasos insaturados y/o de aceites insaturados con compuestos de polioliol al menos bifuncionales o es el producto de transesterificación de aceite de ricino y uno o más aceites con un índice de yodo mayor de 100.
- 40 8. Dispersiones acuosas curables por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizadas porque** el componente C) es el producto de transesterificación de aceite de ricino y aceite de semilla de soja.
- 45 9. Dispersiones acuosas curables por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizadas porque** están libres de resina de poliéster insaturada modificada con dicitopentadieno.
- 50 10. Dispersiones acuosas curables por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizadas porque** contienen el componente A) en un intervalo del 5 al 45 % en peso y el componente C) en un intervalo del 15 al 65 % en peso.
- 55 11. Procedimiento de la preparación de dispersiones acuosas curables por radiación basadas en acrilatos de poliuretano (i), de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** un acrilato de poliuretano (i) se obtiene por reacción por los componentes A) a E) con el componente F) en una o más etapas de reacción, pudiéndose añadir un agente de neutralización antes, durante o después de la preparación del producto de adición A) a F), para producir los grupos iónicos necesarios para la operación de dispersión, seguido de una etapa de dispersión por adición de agua al producto de adición de A) a F) o transferencia del producto de adición de A) a F) a un depósito acuoso, pudiendo producirse un alargamiento de cadena mediante el componente G) antes, durante o después de la dispersión.
- 60 12. Uso de las dispersiones acuosas curables por radiación de acuerdo con la invención de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 para la producción de revestimientos, en particular de lacas y adhesivos.
- 65 13. Agente de revestimiento que contiene las dispersiones acuosas curables por radiación de acuerdo con la invención de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 basadas en acrilato de poliuretano.
- 70 14. Uso de los agentes de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 13 en formulaciones pigmentadas para el revestimiento de madera y plásticos.
- 75 15. Sustratos revestidos con agentes de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 13.