

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 415**

51 Int. Cl.:

B27K 3/15 (2006.01)
B27K 5/00 (2006.01)
B27N 7/00 (2006.01)
B05D 7/08 (2006.01)
B05D 3/06 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
C08L 79/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2006 E 06753453 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 1877232**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de superficies de madera**

30 Prioridad:

02.05.2005 DE 102005020387

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

14.07.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**KINGMA, AREND JOUKE;
WAGNER, EVA;
GRAF, KARL;
MENZEL, KLAUS;
MILITZ, HOLGER;
KRAUSE, ANDREAS;
XIE, YANJUN y
MAI, CARSTEN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 476 415 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

Procedimiento para el tratamiento de superficies de madera

La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de superficies de madera o de materiales derivados de la madera con las composiciones de tratamiento de superficies, y las maderas o materiales derivados de la madera tratadas de este modo.

Maderas y materiales derivados de la madera, tales como chapas o piezas moldeadas que comprenden materiales de madera finamente divididas, se dotan frecuentemente de composiciones de tratamiento de superficies, tales como pinturas, acabados u otros recubrimientos, con fines decorativos o para la protección de superficies de madera de influencias mecánicas y relacionados con el clima (por ejemplo, H. Nimz et al. "Wood-Wood based Materials", Section 2.4 and W. Hansemann, "Wood-Surface Treatment" in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM, Wiley-VCH-Weinheim 1997; "Materiales a base de madera y de madera", Sección 2.4 y W. Hansemann, "Tratamiento de la superficie de la madera " en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª ed. en CD-ROM, Wiley-VCH-Weinheim 1997).

En el caso de composiciones para el tratamiento de superficies unidas a polímeros; es decir, en el caso de los sistemas de revestimiento, tales como esmaltes y acabados, la adhesión del revestimiento obtenido a la superficie de la madera o material derivado de la madera es problemático, en particular, tanto en el estado húmedo y en el sólido, es decir, estado secado o endurecido. En el caso de composiciones de tratamiento de superficies a base de agua, también existe con frecuencia el problema de que la superficie de la madera se vuelve áspera en el tratamiento y por lo tanto tiene que ser lijado posteriormente, con el fin de obtener una superficie suficientemente lisa. Puesto que una parte de la composición del tratamiento de la superficie también se elimina de este modo, normalmente, el tratamiento y proceso de lijado deben ser repetidos varias veces, lo que constituye un esfuerzo no despreciable.

Por el documento OS 2535274 se conoce un procedimiento para fabricar perfiles de madera blanda, en el que los perfiles son impregnados antes de aplicar el acabado con la solución de resinas o aglutinantes reactivos.

WO 2004/033170 y WO 2004/033171 describen el uso de composiciones de impregnación basadas en derivados de urea modificados con grupos hidroximetilo o alcóximetilo, tales como 1,3-bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxi-imidazolidin-2-ona, bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxi-imidazolidinone modificada con alcohol, 1,3-bis(hidroximetil)urea, 1,3-bis (metoximetil)urea, 1-hidroximetil-3-metilurea, 1,3-bis(hidroximetil)imidazolidin-2-ona, 1,3-dimetil-4,5-dihidroxi-imidazolidin-2-ona. o tetra(hidroximetil)acetilendiurea para mejorar la durabilidad, estabilidad dimensional y dureza de la superficie de cuerpos de madera que comprenden madera maciza. No se discute el problema en el caso del tratamiento superficial de material de madera o derivados de la madera

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para el tratamiento de superficie de materiales de madera o derivados de la madera que resuelve los problemas descritos anteriormente.

Ahora se ha encontrado, sorprendentemente, que éste y otros objetivos se pueden lograr si la madera o un material de derivados de la madera es tratada en la superficie en una manera conocida con una composición para tratamiento de superficies, si la madera, el material con base de madera o los materiales de madera utilizados para la producción del material con base de madera se impregna previamente con una composición acuosa curable que comprende al menos un compuesto reticulable que se selecciona de

α) compuestos de bajo peso molecular V, que tiene al menos dos grupos N-enlazados de fórmula CH_2OR , donde R es hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, y/o un grupo 1,2-bis(hidroxi)etano-1,2-diilo puenteando dos átomos de nitrógeno, y

γ) mezclas del compuesto V con al menos un alcohol seleccionados entre alcoholes $\text{C}_1\text{-C}_6$, polioles $\text{C}_2\text{-C}_6$, y oligoalquilenglicoles;

y luego se somete a un tratamiento a temperatura elevada.

En consecuencia, la presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de superficies de madera o de materiales derivados de madera, que comprende las siguientes etapas:

a) impregnación de la madera, de los materiales derivados de la madera o materiales de madera para la producción de materiales derivados de la madera, con una composición acuosa curable que comprende al menos un compuesto reticulable que se selecciona de

α) compuestos de bajo peso molecular V, que tienen al menos dos grupos N-enlazados de fórmula CH_2OR , donde R es hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, y/o un grupo 1,2-bis(hidroxi)etano-1,2-diilo puenteando dos átomos de nitrógeno, y

γ) mezclas del compuesto V con al menos un alcohol seleccionados entre alcoholes $\text{C}_1\text{-C}_6$, polioles $\text{C}_2\text{-C}_6$, y oligoalquilenglicoles;

en el que las condiciones de la impregnación se seleccionan de modo que la cantidad tomada de los componentes curables de la composición acuosa comprende al menos el 5 % en peso respecto al peso seco de la masa seca no tratada

b) tratamiento del material obtenido en la etapa a) a temperatura elevada y, si es necesario, su posterior procesamiento para dar un material derivado de la madera y

c) tratamiento de al menos una superficie del material de madera o derivados de la madera para ser tratada con una composición para tratamiento de superficies y, si es necesario, el secado de la superficie tratada de una manera conocida.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención se asocia con un número de ventajas. Revestimientos basados en sistemas de recubrimiento de polímero enlazado tienen mejor adherencia tanto en los estados húmedo como mojado. Además, los problemas descritos anteriormente de la formación de rugosidad en la superficie no se producen en el caso de composiciones de tratamiento de superficies a base de agua. Además, la "distorsión" de cuerpos de madera que se producen ocasionalmente en el tratamiento con composiciones de tratamiento de superficies a base de agua se puede evitar de esta manera.

10 En una primera etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención, la madera o el material derivado de la madera, por ejemplo un material de chapa de madera o un material derivados de la madera producido por la unión de materiales de madera finamente divididas, tales como virutas, fibras o filamentos, o un material de madera que se utiliza para la producción de materiales derivados de la madera, por ejemplo una chapa o material de madera finamente dividido, se impregna con una composición acuosa del compuesto curable.

15 Los materiales de madera finamente divididas incluyen fibras, virutas, hebras, chips, tiras y similares. Como chapas se refiere a materiales de madera fina similares a láminas que tienen espesores de ≤ 5 mm, en particular ≤ 1 mm. En particular, las partes grandes con dimensiones mínimas por encima de 5 mm, en especial ≥ 10 mm, y especialmente partes grandes que comprende madera maciza o madera sólida se impregnan en la etapa a).

20 En principio, todos los tipos de madera son adecuados, en particular los que pueden absorber al menos 30 %, en particular al menos 50 %, basado en su peso en seco, de agua y de forma especialmente preferente aquellos que se clasifican en las clases de impregnabilidad 1 y 2 de acuerdo con DIN -EN 350-2. Estos incluyen, por ejemplo, las maderas de coníferas, como el pino (*pinus* spp.), el abeto, el abeto de Douglas, alerce, pino piñonero italiano, el abeto, el abeto de la costa, el cedro y el pino piñonero suizo, y la madera de árboles de hoja ancha, por ejemplo, arce, arce duro, goma arábica, ayo, abedul, peral, haya, roble, aliso, álamo, fresno, serbal, avellano, carpe, cerezo, castaño, tilo, nogal americano, álamo, olivo, algarrobo, olmo, nogal, árbol del caucho, zebrano, sauce, rebollo y similares. Las ventajas de la invención se muestran en particular en el caso de las siguientes maderas : haya, abeto, pino, álamo, fresno y arce. Una forma de realización preferida de la invención, por tanto, se refiere al tratamiento de superficie de madera o materiales derivados de madera cuya componente de madera se selecciona de los materiales de madera y de base de madera antes mencionados.

25 Los compuestos reticulables utilizados en la etapa a), es decir, compuestos V y los precondensados y sus productos de reacción, son compuestos de bajo peso molecular o son oligómeros que tienen un peso molecular bajo, que por regla general están presentes completamente disueltos en las composiciones acuosas utilizadas. El peso molecular del compuesto reticulable es generalmente inferior a 400 Dalton. Se supone que, debido a estas propiedades, los compuestos pueden penetrar en las paredes celulares de la madera y, en el proceso de curado, mejorar la estabilidad mecánica de las paredes celulares y reducir su hinchamiento causado por el agua.

Ejemplos de compuestos de entrecruzamiento, sin que éstos sean limitantes, son:

1,3-bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidin-2-ona (DMDHEU),

40 1,3-bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidinona, que está modificada con un alcohol C_1-C_6 , un poliol C_2-C_6 o un oligoalquilenglicol (DMDHEU modificada o mDMDHEU),

1,3-bis(hidroximetil)urea,

1,3-bis(metoximetil)urea;

1-hidroximetil-3-metilurea,

45 1,3-bis(hidroximetil)imidazolidin-2-ona (dimetiletilenurea),

1,3-bis(hidroximetil)-1,3-hexahidropirimidin-2-ona (dimetilolpropilenurea),

1,3-bis (metoximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidin-2-ona (DMeDHEU),

Tetra(hidroximetil)acetilendiurea.

50 Las composiciones acuosas de los compuestos V, los precondensados de los mismos y los productos de reacción de los mismos son conocidos, por ejemplo en los documentos WO 2004 / 033171 , WO 2004 / 033170 , K. Fisher et al . Textile Auxiliaries-Finishing Agents" ("Agentes de textiles auxiliares- acabado"), sección 7.2.2, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, 5^a edición en CD- ROM , Wiley- VCH, Weinheim

1997, y la bibliografía allí citada, la patente US 2.731.364, la patente US 2930715, H. Diem et al. "Amino-Resins" ("Amino-Resinas"), secciones 7.2.1 y 7.2.2, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, 5ª edición en CD-ROM, Wiley-VCH, Weinheim 1997, y la bibliografía allí citada, Houben-Weyl E20 / 3, páginas 1811 a 1890, y se utilizan generalmente como agentes de reticulación para el acabado textil. Los productos de reacción de compuestos V de urea N-metilolada V con alcoholes, por ejemplo, 1,3-bis(hidroxiometil)-4,5-dihidroxiimidazolidin-2-ona modificada (mDMDHEU), se describen, por ejemplo, en la patente US 4396391 y WO 98/29393. Además, los compuestos V y sus productos de reacción y precondensados están disponibles comercialmente.

En una forma de realización preferida de la invención, el compuesto reticulable se forma a partir del compuesto de urea V, que lleva en cada caso un grupo CH₂OR, como se definió anteriormente, en los átomos de nitrógeno de la unidad de urea (N-C-(O)-N), y productos de reacción de tales compuestos de urea V con alcoholes-C₁-C₆, polioles-C₂-C₆ y oligoalquilenglicoles. En particular, el compuesto reticulable se selecciona entre 1,3-bis(hidroxiometil)-4,5-dihidroxiimidazolidin-2-ona y una 1,3-bis(hidroxiometil)-4,5-dihidroxiimidazolidin-2-ona modificada con alcohol- un C₁-C₆, un poliol- C₂-C₆, y/o un polialquilenglicol. Ejemplos de polialquilenglicoles son en particular los oligo- y poli-alquilenglicoles-C₂-C₄ mencionados más abajo.

mDMDHEU son productos de reacción de 1,3-bis(hidroxiometil)-4,5-dihidroxiimidazolidin-2-ona con un alcohol-C₁-C₆, un poliol-C₂-C₆, un oligoetilenglicol o mezclas de estos alcoholes. Alcoholes-C₁-C₆ adecuados son, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol y n-pentanol, siendo preferido el metanol. Los polioles adecuados son etilenglicol, dietilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4- butilenglicol y glicerol. Ejemplos de polialquilenglicoles adecuados son en particular los oligo- y poli-alquilenglicoles C₂-C₄ mencionados más abajo. Para la preparación de mDMDHEU, DMDHEU se mezcla con el alcohol, el poliol o el polialquilenglicol. El alcohol monohídrico, el poliol o el oligo- o poli-alquilenglicol se usan generalmente en una proporción de 0,1 a 2,0, en particular de 0,2 a 2, equivalentes molares de cada uno, basado en DMDHEU. La mezcla de DMDHEU, el poliol o el polialquilenglicol se hace reaccionar por lo general en agua a temperaturas de, preferentemente, de 20 a 70 °C y un pH de, preferentemente, entre 1 y 2,5, como una regla, el pH se ajusta a un intervalo de 4 a 8 después de la reacción.

En una posterior preferida realización de la invención, el compuesto reticulable se selecciona de melamina al menos dimetilolada, es decir dimetilolada, trimetilolada, tetrametilolada, pentametilolada o hexametilolada, especialmente trimetilolada (poli(hidroxiometil)melamina) y una poli(hidroxiometil)melamina modificada con un alcohol-C₁-C₆, un poliol C₂-C₆ y/o un polialquilenglicol. Ejemplos de polialquilenglicoles son en particular los oligo- y poli-alquilenglicoles-C₂-C₄ mencionados más abajo.

Las composiciones acuosas usadas de acuerdo con la invención pueden también comprender uno o más de los alcoholes mencionados más arriba, alcoholes-C₁-C₆, polioles C₂-C₆, oligo- y poli-alquilenglicoles o mezclas de estos alcoholes. Alcoholes-C₁-C₆ adecuados son, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol y n-pentanol, siendo el metanol el preferido. Polioles adecuados son etilenglicol, dietilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butilenglicol y glicerol. Oligo- y poli-alquilenglicoles adecuados son en particular oligo- y polialquilenglicoles-C₂-C₄, especialmente homo- y co-oligómeros de óxido de etileno y/o óxido de propileno, los cuales, si es apropiado, son obtenibles en la presencia de iniciadores de bajo peso molecular, es decir, polioles alifáticos o cicloalifáticos con al menos dos grupos OH, tales como 1,3-propanodiol, 1,4- y 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, trimetiletano, trimetilolpropano, eritriol y pentaeritriol, así como pentitoles y hexitoles, tales como ribitol, xilitol, dulcitol, manitol y sorbitol, e inositol o poliaminas alifáticas o cicloalifáticas que tienen al menos dos grupos NH₂, tales como dietilentiaramina, trietilentiaramina, tetraetilentiaramina, propilen-1,3-diamina, 1,6-bis(3-aminopropilamino)hexano, N-metildipropilentiaramina o polietilentiaramina, entre los que se prefieren dietilenglicol, trietilenglicol, di-, tri- y tetrapropilenglicol y las marcas Pluronic® de bajo peso molecular de BASF (es decir, Pluronic® PE 3100, PE 4300, PE 4400, RPE 1720, RPE 1740).

Si está presente, la concentración de los compuestos reticulables en la dispersión acuosa está por lo general en el intervalo de 10 a 60 % en peso y en particular en el intervalo de 15 a 60 % en peso, basado en el peso total de la composición. Si la composición acuosa curable comprende uno de los alcoholes mencionados más arriba, la concentración de éstos está en el intervalo de 1 a 50 % en peso, en particular en el intervalo de 5 a 40 % en peso. La cantidad total de compuesto reticulable y alcohol por lo general representa de 10 a 60 % en peso y en particular de 20 a 50 % en peso del peso total de la composición acuosa.

Por regla general, la composición acuosa usada en la etapa a) comprende al menos un catalizador K, que efectúa la reticulación del compuesto V o de su producto de reacción o precondensado. Por regla general, las sales metálicas del grupo consistente de haluros metálicos, sulfatos metálicos, nitratos metálicos, fosfatos metálicos, tetrafluoroboratos metálicos; trifluoruro de boro; sales de amonio del grupo consistente de haluros de amonio, sulfato de amonio, oxalato de amonio y fosfato de diamonio; y ácidos orgánicos carboxílicos, ácidos sulfónicos orgánicos, ácido bórico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico son adecuados como catalizadores K.

Ejemplos de sales metálicas adecuadas como catalizadores K son, en particular, cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, cloruro de zinc, cloruro de litio, bromuro de litio, cloruro de aluminio, sulfato de aluminio, nitrato de zinc y tetrafluoroborato de sodio.

Ejemplos de sales de amonio adecuadas como catalizadores K son, en particular, cloruro de amonio, sulfato de amonio, oxalato de amonio y fosfato de diamonio.

5 Ácidos carboxílicos orgánicos solubles en agua, tales como ácido maleico, ácido fórmico, ácido cítrico, ácido tartárico y ácido oxálico, y además ácidos bencenosulfónico, tales como el ácido p-toluenosulfónico, pero también ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido fosfórico, sulfúrico ácido, ácido bórico y mezclas de los mismos, son particularmente adecuados como catalizadores K.

El catalizador K se selecciona preferiblemente de cloruro de magnesio, cloruro de zinc, sulfato de magnesio, sulfato de aluminio y mezclas de los mismos, siendo particularmente preferido cloruro de magnesio.

10 El catalizador K se suele añadir a la dispersión acuosa sólo poco antes de la impregnación en la etapa a). Se utiliza normalmente en una cantidad de 1 a 20 % en peso, en particular de 2 a 10 % en peso, basado en el peso total de los constituyentes curables presentes en la composición acuosa. La concentración de catalizador, basado en el peso total de la dispersión acuosa, es por lo general en el intervalo de 0,1 a 10 % en peso y en particular en el intervalo de 0,5 a 5 % en peso.

15 La impregnación se puede efectuar de una manera usual, por ejemplo por inmersión, por aplicación de presión reducida, si es adecuado en combinación con presión, o por procedimientos de aplicación convencionales, tales como la difusión, la pulverización y similares. El procedimiento de impregnación utilizado en cada caso depende, por supuesto, de las dimensiones del material a ser impregnado. Materiales de madera que tienen dimensiones pequeñas, tales como virutas o hebras, y las chapas delgadas, es decir, materiales que tienen una gran relación de área superficial a volumen, se pueden impregnar con poco esfuerzo, por ejemplo por inmersión o pulverización, mientras que los materiales de madera que tiene dimensiones más grandes, en particular materiales cuya dimensión más pequeña es más de 5 mm, por ejemplo madera sólida, artículos moldeados comprendiendo madera sólida o materiales sólidos derivados de la madera, se impregnan con la aplicación de presión o presión reducida, en particular por aplicación combinada de presión y presión reducida. Ventajosamente, la impregnación se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 50 °C, por ejemplo en el intervalo de 15 a 50 °C.

25 Por regla general, las condiciones de la impregnación son elegidas de manera que la cantidad de componentes curables de la composición acuosa que se absorbe es al menos 1 % en peso, en particular al menos 5 % en peso, basado en la masa seca del material sin tratar. La cantidad absorbida de componentes curables puede ser de hasta 100 % en peso, basado en la masa seca de los materiales no tratados y con frecuencia en el intervalo de 1 a 60 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 5 a 50 % en peso y en particular en el intervalo de 10 a 50 % en peso, basado en la masa seca del material no tratado usado. El contenido de humedad de los materiales no tratados utilizados para la impregnación no es crítica y puede ser, por ejemplo, hasta 100 %. Aquí y a continuación, el término "humedad" es sinónimo del término contenido de humedad residual según la norma DIN 52183. El contenido de humedad residual es preferiblemente por debajo del punto de saturación de las fibras de la madera. Con frecuencia, es en el intervalo de 1 a 50 % y en particular de 5 a 30 %.

35 Para la inmersión, el material de madera, dado el caso, después de un secado previo, se sumerge en un recipiente en el que está la composición acuosa. La inmersión se efectúa preferiblemente durante un período de desde unos pocos segundos a 24 h, en particular de 1 min a 6 h. Las temperaturas son generalmente en el intervalo de 15 °C a 50 °C. El material de madera absorbe la composición acuosa, siendo posible calcular y controlar la cantidad de estos constituyentes que es absorbida por el material de madera por medio de la concentración de los componentes no acuosos (es decir, constituyentes curables) en la composición acuosa y por medio de la temperatura y la duración del tratamiento. La cantidad de constituyentes que es realmente absorbida puede ser determinada y controlada por la persona experta en la técnica de una manera sencilla a partir del aumento de peso del material impregnado y la concentración de los constituyentes en la composición acuosa. Las chapas pueden ser presionadas de antemano, por ejemplo por medio de rodillos de prensa, llamados calandrias, que están presentes en la composición acuosa de impregnación. La presión reducida que ocurre durante la relajación en la madera entonces conduce a la absorción acelerada de la composición de impregnación acuosa.

50 La impregnación se efectúa ventajosamente por aplicación combinada de presión reducida y presión elevada. Para este propósito, el material de madera, que por regla general tiene un contenido de humedad en el intervalo de 1 % a 100 %, se pone primero en contacto con la composición acuosa a presión reducida, que es con frecuencia en el intervalo de 10 a 500 mbar y en particular en el intervalo de 40 a 100 mbar, por ejemplo, por inmersión en la composición acuosa. La duración es por lo general en el intervalo de 1 min a 1 h. Esto es seguido por una fase a presión elevada, por ejemplo en el intervalo de 2 a 20 bar, en particular en el intervalo de 4 a 15 bar y especialmente de 5 a 12 bar. La duración de esta fase es por lo general en el intervalo de 1 min a 12 h. Las temperaturas son generalmente en el intervalo de 15 a 50 °C. El material de madera absorbe la composición acuosa, pudiéndose controlar la cantidad de estos constituyentes que es absorbida por el material de madera por medio de la concentración de los constituyentes no acuosos (es decir, constituyentes curables) en la composición acuosa, por medio de la presión y por medio de la temperatura y la duración del tratamiento. La cantidad realmente absorbida también se puede calcular a partir del aumento de peso del material de madera.

La impregnación, además, se puede efectuar por procedimientos convencionales para la aplicación de líquidos a

superficies, por ejemplo, por pulverización o recubrimiento con rodillo o por difusión. Un material que tiene un contenido de humedad de no más de 50 %, en particular no más de 30 %, por ejemplo en el intervalo de 12 % a 30 %, se utiliza ventajosamente para este propósito. La aplicación se efectúa usualmente a temperaturas en el intervalo de 15 a 50 °C. La pulverización puede llevarse a cabo de una manera convencional en todos los aparatos adecuados para la pulverización de objetos en forma de lámina o de cuerpos finamente divididos, por ejemplo por medio de los arreglos de boquillas y similares. En el caso de dispersión o recubrimiento con rodillo, se aplica la cantidad deseada de composición acuosa a los materiales en lámina por medio de rodillos o cepillos.

El curado de los componentes reticulables de la composición acuosa se efectúa posteriormente en la etapa b). El curado se puede llevar a cabo de manera análoga a los procedimientos descritos en la técnica, por ejemplo por los procedimientos descritos en los documentos WO 2004/033170 y WO 2004/033171.

El curado se efectúa normalmente tratando el material impregnado a temperaturas por encima de 80 °C, en particular por encima de 90 °C, por ejemplo en el intervalo de 90 a 220 °C y en particular en el intervalo de 100 a 200 °C. El tiempo requerido para el curado es normalmente en el intervalo de 10 minutos a 72 horas. En el caso de chapas y materiales de madera finamente divididas, se pueden usar temperaturas más altas y tiempos más cortos. Durante el curado, no sólo son los poros de la madera son rellenados con la composición de impregnación curado sino también ocurre la reticulación entre la composición de impregnación y la propia madera.

Dado el caso, puede llevarse a cabo una etapa de secado, llamada también a continuación una etapa de secado preliminar, antes que el curado. Aquí, los componentes volátiles de la composición acuosa, en particular el agua y el exceso de disolventes orgánicos que no reaccionan en el curado/reticulación de los compuestos de urea, son en parte o completamente eliminados. El secado previo significa que la madera o el material derivado de la madera se seca por debajo del punto de saturación de las fibras, que, dependiendo del tipo de madera, es de aproximadamente el 30 % en peso. El secado preliminar contrarresta el riesgo de agrietamiento. En el caso de los cuerpos de madera pequeños, por ejemplo, las chapas, el secado preliminar se puede omitir. En el caso de los cuerpos de madera con dimensiones más grandes, el secado preliminar es, sin embargo, una ventaja. Si se lleva a cabo un secado preliminar por separado, éste se efectúa ventajosamente a temperaturas en el intervalo de 20 a 80 °C. Dependiendo de la temperatura elegida de secado, puede tener lugar el curado/reticulación parcial o completa de los constituyentes curables presentes en la composición. El secado/curado combinado preliminar de los materiales impregnados se efectúa generalmente por aplicación de un perfil de temperatura que puede variar de 50 °C a 220 °C, en particular de 80 a 200 °C.

El curado/secado puede llevarse a cabo en un sistema convencional de aire fresco-aire de escape, por ejemplo, un secador rotatorio. El secado preliminar se efectúa preferiblemente de tal manera que el contenido de humedad de la madera o del derivado de la madera no es más de 30 %, en particular no más de 20 %, basado en la masa seca, después del secado preliminar. Puede ser ventajoso llevar a cabo el secado/curado hasta un contenido de humedad de < 10 % y, en particular < 5 %, basado en la masa seca. El contenido de humedad se puede controlar de una manera sencilla por medio de la temperatura, la duración y la presión elegida para el secado preliminar.

Dado el caso, la humedad adherida será eliminada por un procedimiento mecánico antes del secado/curado.

En el caso de materiales de gran tamaño, se ha demostrado útil fijarlos durante el secado/curado, por ejemplo, en prensas de calentamiento.

Si los materiales no son productos fabricados finales, los materiales de madera impregnadas en la etapa a) pueden seguir siendo procesados de manera conocida, en el caso de materiales finamente divididos, por ejemplo, para dar piezas moldeadas, tales como tableros OSB (tableros estructurales orientados), tableros de partículas, tableros de obleas, tableros OSL y artículos moldeados OSL (tablas de fibras orientadas), tableros de PSL, y artículos moldeados PSL (tablas de hebras paralelas), paneles de aislamiento y tableros de fibra de densidad media (MDF) y de alta densidad (HDF) y similares, en el caso de las chapas para dar materiales de chapa de madera, como tableros de fibra chapados, tableros de bloque chapados, tableros de partículas de madera chapada, incluyendo tablonos OSL y PSL chapados (tablas de fibras orientadas y paralelas, respectivamente), madera contrachapada, tableros laminados encolados, madera laminada, madera chapeada laminada (por ejemplo madera laminada Kerto), tableros multiplex, madera de chapa laminada (LVL), maderas chapeada decorativa, tales como revestimiento, techo y paneles de parquet preacabados, sino también los componentes moldeados tridimensionalmente no planos, como los artículos de madera laminada moldeados, artículos de madera contrachapada y otros artículos moldeados arbitrariamente laminados con al menos una capa de chapa. El tratamiento posterior puede efectuarse inmediatamente después de la impregnación en la etapa a) o durante o después del curado en la etapa b). En el caso de chapas impregnadas, el tratamiento posterior se lleva a cabo ventajosamente antes de la etapa de curado o junto con la etapa de curado. En el caso de moldeados que comprenden materiales finamente divididos, la etapa de moldeo y la etapa de curado se llevan a cabo simultáneamente.

Si el material de madera impregnado es de madera maciza o realizado de un material derivado de la madera, ésta puede ser procesada, antes de que el tratamiento en la etapa c), de una manera convencional, por ejemplo por aserrado, cepillado, lijado, etc. La madera sólida impregnada y de acuerdo con la invención es particularmente adecuada para la producción de artículos que están expuestos a la humedad y, en particular, agentes atmosféricos, por ejemplo para las maderas de construcción, las vigas, los componentes de madera, para balcones de madera, tejas, vallas, postes de

madera y traviesas de ferrocarril, y en la construcción naval para el interior del ajuste y de las superestructuras.

En la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención, al menos una superficie de la madera o del material derivado de la madera obtenida en la etapa b) se trata con una composición para tratamiento de superficies.

5 El término composición para tratamiento de superficies comprende, en principio, todas las composiciones químicas que se usan para el tratamiento de superficie, en particular de madera o de materiales derivados de la madera, es decir, formulaciones de colorante no unidos a polímero, tales como pinturas, y sistemas de revestimiento unidos a polímero, tales como acabados, incluyendo barniz claro, barniz brillante, barniz brillo de seda, barniz mate, barniz coloreado y capas de polvo, y, además, las capas superiores, esmaltes y pintura base y capas de fondo, además de películas.

10 Aquí y más adelante, el término "secado de la composición para tratamiento de superficies" comprende tanto secado físico por la separación de constituyentes volátiles del recubrimientos que se obtuvieron por tratamiento de superficie con composiciones conteniendo disolvente o composiciones de recubrimientos basadas en agua y el curado/reticulación en el caso de los composiciones de tratamiento de superficies curables.

15 Las composiciones de tratamiento de superficie pueden ser, en principio, sólidas, semisólidas, por ejemplo, pastosas, o, en particular, líquidas. Las composiciones de tratamiento de superficies líquidas puede ser tanto a base de disolvente como a base de agua. En este contexto, a base de disolvente significa que los constituyentes líquidos de la composición para tratamiento de superficies comprenden sustancialmente disolventes orgánicos, incluyendo diluyentes reactivos, es decir, en una cantidad de al menos 60 % en peso, sobre la base de los constituyentes líquidos. En este contexto, a base de agua significa que los constituyentes líquidos de la composición para tratamiento de superficies comprenden sustancialmente agua, es decir, en una cantidad de al menos 60 % en peso, en particular al menos 80 % en peso, basado en los constituyentes líquidos.

20 Las composiciones de tratamiento de superficie unidas a polímero normalmente comprenden al menos un aglutinante polimérico o un prepolímero, el último se curará por exposición a radiación UV y/o calor para dar el aglutinante polimérico.

Los aglutinantes poliméricos a su vez pueden ser:

25 - aglutinantes de secado físico, es decir, una película polimérica se forma al secar sin que se produzca una reticulación significativa de las cadenas de polímero entre sí,

- aglutinantes autorreticulantes, es decir, las cadenas de polímero del aglutinante tienen grupos funcionales que reaccionan entre sí o con una sustancia de reticulación con la formación de enlace, es decir, reticulación, al secar el recubrimiento, si es apropiado por la acción de la radiación UV,

30 - aglutinantes reticulables mediante UV o aglutinantes curables por calor, es decir, las cadenas de polímero o los prepolímeros de aglutinante tienen grupos funcionales que reaccionan con una sustancia de reticulación tras la exposición a temperatura elevada y/o a radiación U, con la formación de enlace y así da como resultado la reticulación del polímero. Los aglutinantes que se reticulan con el uso combinado de luz UV y calor también se conocen como sistemas de curación dual.

35 Una visión global de las composiciones de tratamiento de superficie para madera se puede encontrar en "Wood-Surface Treatment" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry ("Tratamiento de superficie de madera" en la Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann), 5ª ed. en CD-ROM, Wiley-VCH-Weinheim 1997.

40 De acuerdo con una primera forma de realización de la invención, la composición para tratamiento de superficies utilizado en la etapa c) comprende, como aglutinante, un polímero y/o un prepolímero reticulable por calor o radiación UV.

45 Los polímeros o prepolímeros que pueden ser reticulados por radiación UV tienen normalmente dobles enlaces insaturados etilénicos que sufren polimerización por radicales libres al exponerlos a radiación electromagnética, tal como radiación UV o haces de electrones. Como regla general, el contenido de dobles enlace insaturados etilénicos en el polímero o prepolímeros estará en el intervalo de 0,01 a 1,0 mol/100 g, frecuentemente en el intervalo de 0,05 a 0,8 mol/100 g y muy particularmente preferible de 0,1 a 0,6 mol/100 g de polímero/prepolímero. Los prepolímeros tienen preferentemente un peso molecular promedio Mn de 500 a 5000 g/mol, mientras que el peso molecular de los polímeros puede ser, por regla general, hasta 100 000 g/mol.

En un desarrollo de esta realización, los dobles enlaces insaturados etilénicos están presentes en la forma de grupos de fórmula A

50
$$A-X-CR^1=CH_2 \quad A$$

en la que A is O o NR² o un enlace químico, donde R² es hidrógeno o alquilo-C₁-C₄, X es un enlace químico, un grupo carbonilo o un grupo CH₂, y R¹ es hidrógeno o alquilo-C₁-C₄. En particular, los dobles enlaces están presentes en forma de un grupo acrilato o de un grupo metacrilato, es decir, X es un grupo carbonilo, A es en particular oxígeno y R¹ es en particular hidrógeno o metilo.

En otro desarrollo de esta realización, el doble enlace es parte de un grupo alquilo de cadena larga.

En un tercer desarrollo de esta realización, el doble enlace es parte del esqueleto del polímero.

En una realización particularmente preferida de esta invención, el aglutinante comprende un polímero o prepolímero curable por UV, en el cual los dobles enlaces están presentes en forma de dobles enlaces de fórmula A y en particular como grupos acrilato y/o metacrilato. Dado el caso, el aglutinante comprende uno o más diluyentes reactivos. El (pre)polímero curable por UV normalmente tiene un peso molecular promedio en el intervalo de 500 a 50 000 Dalton.

Tales (pre)polímeros son conocidas por las personas expertas en la técnica, por ejemplo de P. K. T. Oldring (editor), Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulations for Coatings and Paints (Química y tecnología de formulaciones YV y EB para recubrimientos y pinturas), Vol. II, SITA Technology, London, 1991, páginas 37 to 206, y de la bibliografía citada ahí, y están disponibles comercialmente. Dependiendo de la estructura del (pre)polímero, los (pre)polímeros llevando grupos acrilato o metacrilato son, por ejemplo, poliéter(met)acrilatos, poliéster(met)acrilatos, uretano(met)acrilatos, silicona(met)acrilatos, epoxi(met)acrilatos, melamina(met)acrilatos, poliuretanos modificados por (met)acrilato y copolímeros modificados con (met)acrilatos basados en ésteres de (met)acrílico. Entre éstos, son particularmente preferidos los uretano(met)acrilatos alifáticos y aromáticos y mezclas de ellos con diluyentes reactivos.

Los diluyentes reactivos son compuestos líquidos de bajo peso molecular, que tienen al menos un doble enlace insaturado etilénico polimerizable. Una visión general de diluyentes reactivos se encuentra, por ejemplo, en J. P. Fouassier (editor), Radiation Curing in Polymer Science and Technology (Radiación por curado en ciencia y tecnología de polímeros), Elsevier Science Publisher Ltd., 1993, Vol. 1, pp. 237-240. Los diluyentes reactivos basados en ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico con dioles o polioles alifáticos son preferidos, en los que al menos dos de los grupos OH de los dioles o polioles son esterificados con ácido acrílico o ácido metacrílico. Por regla general, los dioles o polioles tienen de 2 a 20 átomos de carbono y pueden tener esqueleto carbonado lineal, ramificado o cíclico. Preferentemente no contienen grupos funcionales. Aparte de uno o dos átomos de oxígeno etéreos, preferentemente no tienen heteroátomos. Ejemplos de tales diluyentes reactivos son el diacrilato de butanodiol, el diacrilato de hexanodiol, el diacrilato de octanodiol, el diacrilato de decanodiol, el diacrilato de ciclohexanodiol, el triacrilato de trimetilolpropano, el tetraacrilato de pentaeritrilo, penta/hexaacrilato de dipentaeritrilo, diacrilato de dipropilenglicol y los correspondientes ésteres del ácido metacrílico y de los productos de LR 8887, PO 33F, LR 8967 y LR 8982 vendido bajo la marca Laromer® de BASF AG. Otros diluyentes reactivos adecuados son ácido (met)acrílico y los ésteres de alquilo-C₁-C₁₀ del mismo, ácido maleico y los ésteres de alquilo-C₁-C₁₀ o monoésteres del mismos, acetato de vinilo, éter vinílico, divinylureas, di(met)acrilato de polietilenglicol, (met)acrilato de vinilo, (met)acrilato de alilo, estireno, viniltolueno, divinilbenceno, isocianurato de tris(acriloximetilo), acrilato de etoxietoxietilo, N-vinilpirrolidona, acetato de fenoxietilo, acrilato de dimetilaminoetilo, met(acrilato) de hidroxietilo, acrilato de butoxietilo, (met)acrilato de isobornilo, dimetilacrilamida y acrilato de dicitlopentilo, y los diacrilatos lineales de cadena larga descritos en EP 0 250 631 A1, con un peso molecular de 400 a 4000, preferiblemente 600 a 2500, Dalton. El producto de reacción de 2 moles de ácido acrílico con un mol de un alcohol graso dimérico que en general tiene 36 átomos de carbono también se puede utilizar. Las mezclas de dichos monómeros son también adecuados.

De acuerdo con un desarrollo adicional de esta realización, la composición para tratamiento de superficies comprende, como un aglutinante, al menos un poliéster insaturado. Esto se entiende como poliésteres que se obtienen por condensación de ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos etilénicamente insaturados, tales como ácido maleico, ácido fumárico y similares, o los derivados formadores de ésteres de los mismos con dioles o polioles, dado el caso en combinación con otro ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos. Los poliésteres insaturados etilénicamente son igualmente conocidos por la persona experta en la técnica, por ejemplo de "UV- and EB-Formulations for Coatings and Paints" (UV y EB - formulaciones para recubrimientos y pinturas), vol. II, SITA Technology, Londres, 1991, páginas 211 a 219, y de la literatura allí citada, y están disponibles comercialmente. Ellos incluyen, en particular los condensados de ácido maleico o anhídrido maleico con dioles, tales como etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol y 1,6-hexanodiol, y en particular 1,2-propilenglicol, y los cocondensados de ácido maleico o anhídrido maleico con ácidos dicarboxílicos o los anhídridos de los mismos, tales como ácido succínico, anhídrido succínico, ácido glutárico, anhídrido glutárico, ácido adipico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico y en particular anhídrido ftálico y los dioles anteriormente mencionados.

Las composiciones de recubrimientos curables por UV comprenden, como regla general, de 0,01 a 5 % en peso, preferentemente de 0,1 a 2 % en peso, en particular de 0,2 a 1 % en peso, de al menos un fotoiniciador que puede iniciar la polimerización de dobles enlaces etilénicos insaturados. Estos incluyen benzofenona y derivados de benzofenona, tales como 4-fenilbenzofenona y 4-clorobenzofenona, la cetona de Michler, antrona, derivados de acetofenona, tales como 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, benzoina y éteres de benzoina, tales como metil-, etil- y butilbenzoina éter, cetales de bencilo, tales como dimetilcetal de bencilo, 2-metil-1-(4-metilfenil)-2-morfolinopropano-1-ona, antraquinona y sus derivados, tales como β-metil-antraquinona y tert-butilantraquinona, óxidos de acilfosfina, tales como óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato de etilo y óxidos de bisacilfosfina. Tales iniciadores son, por ejemplo, los productos disponibles comercialmente bajo las marcas Irgacure® 184, Darocure® 1173 de Ciba Geigy, Genocure® de Rahn o Lucirin® TPO de BASF AG.

Las composiciones de tratamiento de superficie curables por radiación UV pueden ser tanto no acuoso como acuoso. En

el caso de los desarrollos no acuosos, éstos comprenden normalmente uno o más disolventes orgánicos y/o uno o más diluyentes reactivos para el establecimiento de una viscosidad de procesamiento adecuada. En el caso de formulaciones acuosas, los pre(polímeros) aglutinantes curables por radiación UV están presentes en la forma de una dispersión acuosa. Dependiendo de la utilización prevista y el desarrollo, las composiciones de tratamiento de superficie curables por radiación UV pueden comprender hasta 35 % en peso de auxiliares convencionales, tales como espesantes, agentes de nivelación, antiespumantes, estabilizadores UV, lubricantes y tapaporos. Ayudantes adecuados son suficientemente conocidos por la persona experta en la técnica de la tecnología de recubrimiento. Los tapaporos adecuados comprenden silicatos, por ejemplo silicatos obtenibles por hidrólisis de tetracloruro de silicio, tales como AerosilR de Degussa, sílice, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio, carbonatos de calcio, etc. Estabilizantes adecuados comprenden absorbentes de UV típicos, tales como oxanilidas, triacinas y benzotriazol (este último se puede obtener como las marcas Tinuvin® de Ciba-Spezialtattenchemie) y benzofenonas. Éstos se pueden usar solos o junto con eliminadores de radicales libres adecuados, por ejemplo aminas estéricamente impedidas tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di - tert-butilpiperidina o sus derivados, por ejemplo, bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) sebacato. Los estabilizadores se emplean habitualmente en cantidades de 0,1 a 5,0 % en peso y preferentemente de 0,5 a 3,5 % en peso, basado en la composición de revestimiento.

De acuerdo con una realización adicional de la invención, la composición para tratamiento de superficies es una composición para tratamiento de superficies unida a polímero que comprende, como aglutinante, un polímero o prepolímero de los llamados curables por calor. Tales sistemas curables por calor comprenden, como regla general, al menos un polímero reactivo que tiene grupos reactivos, tales como grupos isocianato, que, si es conveniente, son bloqueados reversiblemente, grupos epóxido, en particular en la forma de grupos glicidilo, grupos OH alcohólicos, grupos amino primario y secundario, grupos carboxilo, grupos anhídrido, grupos cloruro de ácido, grupos carbonilo, tales como grupos aldehído o ceto, grupos N-hidroximetil y similares, y al menos un agente de reticulación que tiene al menos dos grupos reactivos complementarios a los grupos reactivos del polímero. Ejemplos de pares de grupos reactivos con reactividad complementaria entre sí son isocianato/hidroxilo, isocianato/amino, anhídrido/hidroxilo, anhídrido/amino, carbonil/amino, carbonil, hidrazida o semicarbazida, aldehído/urea, cloruro de acilo/hidroxilo, glicidil/hidroxilo, glicidil/amino, hidroxil/N-hidroximetil, glicidil/carboxilo, aziridina/carboxilo, hidroxil/carbodiimida, aziridina/hidroxilo, etc. En particular, el polímero reactivo es una resina con grupos hidroxilo, por ejemplo un poliuretano con grupos hidroxilo, un polímero con grupos hidroxilo y basado en (met)acrilato de alquilo (resinas de acrilato, citadas en Römpp-Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1998, página 11 y siguientes) y el agente de reticulación que tienen grupos isocianato, por ejemplo, un polisocianato con 2 a 4 grupos isocianato, por ejemplo, un alofanato, biuret o cianurato de un diisocianato alifático o aromático. Combinaciones de resinas con grupos hidroxilo, en particular resinas de acrilato, con agentes de reticulación con grupos N-hidroximetilo, tales como las resinas melamina/formaldehído, son también adecuadas. Los barnices de 2 componentes son, por regla general a base de disolvente, pero también se pueden formular como barnices a base de agua que tiene un contenido bajo de disolventes orgánicos, por regla general hasta 25 % en peso, en particular hasta 10 % en peso. Dependiendo del desarrollo, las composiciones de tratamiento de superficie que comprenden los denominados sistemas de 2 componentes como el aglutinante pueden comprender auxiliares convencionales, tales como espesantes, agentes de nivelación, antiespumantes, estabilizadores UV, lubricantes y tapaporos, en las cantidades típicas para este propósito. Frecuentemente comprenden un catalizador que promueve la reacción de reticulación, por ejemplo un ácido o, en el caso de los sistemas a base de isocianato, compuestos orgánicos de estaño.

Los sistemas curables por calor también incluyen aquellas resinas en las que el polímero o prepolímero para ser curado posee grupos reactivos complementarios entre sí dentro de una cadena de polímero.

Los sistemas curables por calor incluyen, además, los polímeros y prepolímeros que tienen dobles enlaces insaturados etilénicos mencionados anteriormente. En este caso, en lugar de los iniciadores de UV, las composiciones de revestimiento comprenden un iniciador de polimerización que resulta en la polimerización de estos grupos y por lo tanto, la reticulación por radicales libres bajo la acción de temperatura elevada.

De acuerdo con una realización adicional de la invención, la composición para tratamiento de superficies es una laca de nitrocelulosa o una laca de combinación de nitrocelulosa (resina de acrilato, como se cita en Römpp-Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1998, página 11 y siguientes). Aquí se entiende que significa basadas en disolvente, unidas a polímeros, composiciones de tratamiento de superficie que se pueden secar por medios físicos, que comprende, como aglutinantes, nitrocelulosa, si es conveniente en combinación con una o más resinas curadas sintéticas y, si conveniente, plastificantes en un disolvente orgánico o mezcla de disolventes. Plastificantes típicos comprenden adipatos de dialquilo, ftalato de dialquilo, resinas blandas, tales como resinas alquídica y similares. Resinas sintéticas adecuadas comprenden en particular las resinas de acrilato mencionadas anteriormente y resinas de cetona. Disolventes típicos para las lacas de nitrocelulosa (combinación) son disolventes aromáticos, tales como xilenos, ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos con alcanos C_2-C_{10} , en particular ésteres de ácido acético, tales como acetato de etilo, de propilo, de butilo o de amilo, éteres, tales como dipropilenglicol, dibutilglicol, alcanos C_1-C_{10} , tales como metanol, etanol, propanol, butanol y similares, en particular combinaciones de disolventes de alto punto de ebullición con disolventes de bajo punto de ebullición y, si apropiado, disolventes con puntos de ebullición en un intervalo medio de temperaturas. Tales lacas pueden comprender aditivos, auxiliares y tapapores habituales para este propósito, por ejemplo agentes de mateado y similares.

De acuerdo a una realización adicional de la invención, la composición para tratamiento de la superficies es una

composición de recubrimiento cuyo aglutinante comprende al menos una resina alquídica. Tales composiciones de tratamiento de superficie son también denominadas como lacas alquídicas o lacas de resina alquídica y pueden estar tanto basadas en disolvente como basada en agua. Las resinas y lacas alquídica adecuadas basadas en resinas alquídicas son conocidas a la persona experta en la técnica (como se cita en Römpp-Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1998, páginas 20-22, y F. N. Jones, "Alkyd-Resins" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. en CD-ROM, Wiley-VCH-Weinheim 1997). Las resinas alquídicas son conocidos por ser policondensados de polioles que tienen al menos 3 y, frecuentemente, 3 o 4 grupos OH, tales como glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, trimetiloetano y similares, con ácidos carboxílicos polibásicos o con los anhídridos de los mismos, tales como ácido ftálico, el anhídrido del mismo, ácido isoftálico, ácido trimelítico, el anhídrido del mismo, el ácido maleico, el anhídrido del mismo, ácido azelaico, ácido adípico, ácido sebáico y similares, siendo posible que una parte de los grupos OH a ser esterificados con un ácido graso ácido, el ácido graso normalmente se utiliza en la preparación en forma de un aceite o de una grasa, es decir, de un triglicérido, y en consecuencia también se conoce como componente de aceite. Ejemplos de componentes oleosos son aceites de secado tales como aceite de linaza, aceite de oiticica y aceite de madera, aceites semisecantes, tales como aceite de soja, aceite de ricineno, aceite de cántamo y aceite de resina, y aceites no secantes, tales como aceite de ricino y aceite de coco. Los constituyentes de ácidos grasos también pueden ser un ácido de Koch, que se conoce como Versatic®. Las correspondientes resinas alquídicas están disponibles bajo el nombre de resinas Cardura. En composiciones de revestimiento a base de resinas alquídicas, las resinas alquídicas se pueden modificar con otros componentes, tales como aceites, resinas naturales, resinas de fenol, resinas de melamina, resinas de urea, resinas de acrilato, resinas epoxi, resinas de silicona, isocianatos y poliuretanos (resinas alquídicas modificadas). Dependiendo del tipo de componente de ácido graso y de los componentes modificadores, las resinas alquídicas pueden ser diseñadas de una manera conocida como composiciones de recubrimiento que se pueden secar por medios físicos y como composiciones de revestimiento reticuladas (secado al aire o en un horno de secado).

En realizaciones preferentes de la invención, se usa una composición para tratamiento de superficies que es seleccionada entre composiciones de tratamiento de superficie basadas en agua. En contraste con las composiciones de tratamiento de superficie basadas en disolvente, las composiciones de tratamiento de superficie basadas en agua tienen, como disolventes o diluyentes, sustancialmente agua y sólo pequeñas cantidades de disolventes orgánicos, por regla general no más del 20 % en peso y en particular no más del 10 % en peso, basado en el peso total de la composición para

Una realización preferida se refiere a composiciones para tratamiento de superficies, a base de agua, unidas al polímero. Tales composiciones para tratamiento de superficies comprenden al menos un aglutinante polimérico en forma de una dispersión polimérica acuosa. Los polímeros de la dispersión acuosa de polímero pueden ser dispersiones primarias, es decir, dispersiones de polímeros que se prepararon mediante polimerización de radicales libres en emulsión acuosa, así como dispersiones secundarias, es decir, dispersiones de polímeros en la que el polímero disperso se preparó en primer lugar mediante polimerización en un disolvente orgánico y a continuación el disolvente orgánico fue sustituido por agua. Las dispersiones acuosas de polímeros pueden, como se describió anteriormente, ser dispersiones que se pueden secar por medios físicos, dispersiones autorreticulantes, dispersiones curables por UV, dispersiones curables por calor, dispersiones reticulables por adición de un agente de reticulación (dispersiones de 2 componentes) o sistemas de curación dual.

De acuerdo con una primera realización de las composiciones para tratamiento de superficies a base de agua unidas a polímeros, tales composiciones son aquellas que comprenden una dispersión de polímero que se puede secar por medios físicos, como aglutinante. Tales dispersiones son suficientemente bien conocidos para la persona experta en la técnica, por ejemplo, de D. Distler, "Wässrige Polymerdispersionen", Wiley-VCH Weinheim 1999, Sección 6.5, de M. Schwartz, R. Baumstark, Waterbased Acrylates for Decorative Coatings", Curt R. Vincentz-Verlag Hanover 2001, páginas 191-212, y bibliografía citada ahí y de EP-A 184091, EP-A 376096, EP-A 379892, EP-A 522789, EP-A 609793, EP-A 439207, EP-A 609756, EP-A 623659, EP 710680, WO 95/16720, DE 1220613, DE-A 3418524, US 3454516, US 5263193, US 5185387 y US 5021469.

Las dispersiones que se pueden secar por medios físicos son dispersiones acuosas de polímeros que son obtenibles mediante polimerización en emulsión de monómeros etilénicamente insaturados y normalmente comprenden, incorporados en forma de unidades polimerizadas, al menos 80 % en peso, por ejemplo, de 80 a 100 % en peso y especialmente de 90 a 99 % en peso, basado en la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, que tiene una solubilidad en agua limitada de, por regla general, $\leq 30 \text{ g/l}$ a 25 °C (monómero M1). Ejemplos de monómeros (M1) son vinilarenos, tal como estireno, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos alifáticos, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo y similares, ésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₆ y de ácidos dicarboxílicos C₄-C₆ monoetilénicamente insaturados con alcanoles C₁-C₁₀, en particular los ésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico con alcanoles C₁-C₁₀, tales como acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de tert-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, y además butadieno y olefinas C₂-C₆, tales como etileno o propileno. Los preferidos entre éstos son aquellas dispersiones de polímeros en la que los polímeros comprenden, como monómero M1 incorporado en las unidades polimerizadas, acrilatos de alquilo C₁-C₁₀ y/o metacrilatos de alquilo C₁-C₁₀, si apropiado en combinación con compuestos aromáticos de vinilo, tales como estireno.

En adición, los monómeros constituyentes del polímero, de la dispersión acuosa de polímero pueden comprender, incorporado en la forma de unidades polimerizadas, hasta el 20 % en peso, por ejemplo de 0,1 a 20 % en peso y en particular de 1 a 10 % en peso, de monómeros que difiere del monómero M1.

5 Estos incluyen ácidos insaturados monoetilénicamente (monómeros M2) que tienen, por regla general, de 2 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, ácidos mono- y dicarboxílicos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico o ácido itacónico, ácidos sulfónicos, tales como ácido vinylsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y similares, monómeros neutros insaturados monoetilénicamente que tienen una mayor solubilidad en agua de, como regla general, al menos 50 g/l y en particular de al menos 80 g/l a 25 °C (monómeros M3), tales como las amidas de los ácidos carboxílicos insaturados monoetilénicamente, por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, ésteres de 2-hidroxi-alquilo-C₂-C₄ de los anteriormente mencionados ácidos carboxílicos insaturados monoetilénicamente, por ejemplo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2- y 3-hidroxi-propilo, acrilato de 4-hidroxi-butilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2- y 3-hidroxi-propilo, metacrilato de 4-hidroxi-butilo y monómeros insaturados monoetilénicamente que tienen cadenas de óxido de oligoalquileno, preferiblemente con cadenas de óxido de polietileno, con grados de oligomerización de, preferentemente, en el intervalo de 2 a 200, es decir, monovinil y monoalil éteres de oligoetilenglicoles y ésteres de ácido acrílico, de ácido maleico o de ácido metacrílico con oligoetilenglicoles. Los monómeros M3 incluyen en particular grupos urea llevando monómeros insaturados monoetilénicamente, tales como N-vinil- y N-alil-urea, y derivados de imidazolidin-2-ona, por ejemplo N-vinil- y N-alil-imidazolidin-2-ona, N-viniloxietilimidazolidin-2-ona, N-aliloxietilimidazolidin-2-ona, N-(2-acrilamidoetil)imidazolidin-2-ona, N-(2-acriloxietil)imidazolidin-2-ona, N-(2-metacrilamidoetil)imidazolidin-2-ona, N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona (= ureidometacrilato), N-[2-(acriloxiacetamido)etil]imidazolidin-2-ona, N-[2-(2-acriloxiacetamido)etil]imidazolidin-2-ona and N-[2-(2-metacriloxiacetamido)etil]imidazolidin-2-ona (monómeros M3). Los monómeros M2 constituyen, como regla general, hasta un máximo de 10 % en peso, en particular hasta 5 % en peso, por ejemplo, de 0,1 a 5 % en peso, basado en la cantidad total de monómeros. La cantidad total de monómeros M3, por regla general, no superará el 10 % en peso, en particular, el 9 % en peso. Si se desea, los monómeros M3a constituyen el 0,1 a 10 % en peso, en particular de 0,5 a 5 % en peso, de la cantidad total de monómeros.

25 Entre las dispersiones que se pueden secar por medios físicos, las dispersiones de polímeros cuyas partículas de polímero comprenden al menos una fase de polímero que tiene una temperatura de transición vítrea Tg1 alta y al menos una fase de polímero que tiene una baja temperatura de transición vítrea Tg2 se prefiere particularmente, siendo ventajosamente la diferencia entre Tg1 y Tg2 al menos 20 K, en particular al menos 30 K y especialmente al menos 40 K, por ejemplo, de 40 a 150 K. En particular, Tg2 está en el intervalo de -60 a +40 °C y especialmente en el intervalo de -20 a +30 °C. Tg1 está preferentemente en el intervalo de de 50 a 130 °C y en particular en el intervalo de 60 a 120 °C.

Además se ha mostrado ventajoso que las partículas de polímero de la dispersión acuosa de polímero tengan un diámetro de partícula de polímero promedio en peso en el intervalo de 50 a 1000 nm (determinado por medio de una ultracentrífuga o espectroscopía de correlación de fotones; para la determinación del tamaño de partícula por medio de una ultracentrífuga, vease por ejemplo W. Mächtle, Makromolekulare Chemie, 1984, vol. 185, pp 1025-1039, W. Mächtle, Angew. Makromolekulare Chemie, 1988, vol. 162, pp 35-42). En el caso de dispersiones de aglutinantes que tienen alto contenido de sólidos, por ejemplo, > 50 % en peso, basado en el peso total de la dispersión de aglutinante, es ventajoso, por razones relativas a la viscosidad, que el diámetro de partícula promedio en peso de las partículas de polímero en la dispersión sea ≥ 150 nm. El diámetro medio de las partículas, por regla general, no excederá de 1000 nm y preferiblemente de 600 nm. Además, es ventajoso que los diámetros de las partículas individuales de las partículas de polímero no sea uniformes sino que se distribuyan sobre un intervalo relativamente grande de diámetros.

Además, las dispersiones de polímeros que se pueden secar por medios físicos comprenden al menos una sustancia tensioactiva para la estabilización de la dispersión de polímero. Tanto los coloides protectores empleados habitualmente para llevar a cabo las polimerizaciones por radicales libres en emulsión acuosa como los emulsionantes son adecuados para este propósito. Las sustancias tensioactivas se utilizan habitualmente en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 5 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros a polimerizar.

Coloides protectores adecuados son, por ejemplo, alcoholes polivinílicos, derivados de almidón y derivados de celulosa o copolímeros que contienen vinilpirrolidona. Una descripción detallada de coloides protectores adecuados adicional se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, páginas 411-420.

50 Las sustancias tensioactivas preferidas son emulsionantes cuyos pesos moleculares relativos, en contraste a los coloides protectores, son normalmente menores de 2000. Pueden ser aniónicos, catiónicos o no-iónicos, siendo preferidos los emulsionantes aniónicos y combinaciones de ellos con emulsionantes no-iónicos. Los emulsionantes aniónicos incluyen sales de metales alcalinos y sales de amonio de alquilsulfatos (radical alquilo: C₈-C₁₂), o monoésteres de ácido sulfúrico de alcoholes etoxilados (grado de etoxilación: de 2 a 50, radical alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de alquifenoles etoxilados (grado de etoxilación: de 3 a 50, radical alquilo: C₄-C₉), de ácidos alcanosulfónicos (radical alquilo: C₁₂-C₁₈), de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquilo: C₉ a C₁₈) y de sulfonatos de mono- y dialquildifeniléter, como está descrito, por ejemplo en US 4269749.

Emulsionantes no-iónicos adecuados son emulsionantes no-iónicos aralifáticos y alifáticos, por ejemplo, mono-, di- y trialquifenoles etoxilados (grado de etoxilación: de 3 a 50, radical alquilo: C₄-C₉), alcoholes de cadena larga etoxilados (grado de etoxilación: de 3 a 50, radical alquilo: C₈-C₃₆) y copolímeros de bloque de polióxido de etileno/ polióxido de

propileno. Se prefieren alcoholes de cadena larga etoxilados (radical alquilo: C₁₀-C₂₂, grado medio de etoxilación: de 3 a 50) y entre estos, son particularmente preferidos aquellos basados en oxo alcoholes y alcoholes naturales que tienen radical alquílico C₁₂-C₁₈ lineal o ramificado y un grado de etoxilación de entre 8 a 50.

5 Las composiciones para tratamiento de superficies utilizados según la invención y basadas en dispersiones de polímeros que se pueden secar por medios físicos también pueden comprender aditivos convencionales, tales como tapaporos, dispersantes para pigmentos/tapaporos, anticongelantes, plastificantes, espesantes, biocidas y similares en las cantidades habituales para este propósito. Las composiciones de tratamiento de superficies se pueden formular sin pigmentos, es decir, como barniz claro, como esmaltes y barniz brillante y barniz brillo de seda que tiene un bajo contenido de pigmento con concentraciones en volumen de pigmento por debajo de 25 %, y como brillo de seda y barniz mate que tienen concentraciones de volumen de pigmento más altos de > 25 %.

15 En lugar de, o junto con, dispersiones de polímeros que se pueden secar por medios físicos, las composiciones para tratamiento de superficies acuosas unidas al polímero adecuadas de acuerdo con la invención pueden comprender también dispersiones acuosas de polímeros aglutinantes de autorreticulación, curables por UV o curables por calor. Las dispersiones de polímeros que se pueden secar por medios físicos también se pueden utilizar como una formulación con resinas y/o ceras alquídicas dispersables en agua.

20 Se sabe que las dispersiones de polímero autorreticulación son dispersiones acuosas de polímero cuyos polímeros tienen grupos reactivos que reaccionan entre sí o con una sustancia de reticulación presente en la misma, con la formación del enlace, es decir, el polímero tiene diferentes grupos reactivos complementarios entre sí dentro de la cadena de polímero, o el polímero y la sustancia de reticulación tienen grupos reactivos complementarios entre sí. Ejemplos de pares de grupos que tienen reactividad complementarios entre sí son aquellos pares de grupos funcionales que se ha indicado anteriormente en relación con los sistemas curables por calor. En particular, el componente de polímero tiene los siguientes grupos funcionales en los sistemas de autorreticulación:

- grupos carboxilo y/o anhídridos que reticulan por la adición de sales de cationes polivalentes, por ejemplo, sales de zinc o calcio, o por la adición de una poliamina o de un poliol, o
- 25 - una combinación de grupos OH y carboxílico que reaccionan entre sí, o
- grupos isocianato que reaccionan con un poliol o una poliamina como una sustancia de reticulación, o
- grupos OH que reaccionan con una sustancia de reticulación que se selecciona de poliaziridinas, policarbodiimidas, poliisocianatos y poliepóxidos dispersables en agua, por ejemplo, epoxisilanos, o
- 30 - una combinación de grupos isocianato que, si es apropiado, son bloqueados reversiblemente por grupos protectores adecuados, y grupos OH, o
- grupos ceto que reticulan por la adición de poliaminas, semicarbazidas o polihidrazidas o
- grupos urea que reticulan por la adición de polialdehidos, tales como glioxal.

35 Las dispersiones de polímeros de autorreticulación pueden ser polímeros basados en monómeros insaturados etilénicamente, como se describió anteriormente para las dispersiones que se pueden secar por medios físicos, cuyos polímeros comprenden los monómeros funcionales correspondientes incorporados en las unidades polimerizadas. También son adecuadas las dispersiones a base de poliuretano que tienen los grupos funcionales deseados como resultado de la incorporación de monómeros y/o mediante la elección de la estequiometría de los monómeros formadores de poliuretano correspondientes.

40 Las dispersiones de polímeros curables por calor son conocidas por ser dispersiones acuosas de polímeros o prepolímeros curables por calor, como se describió anteriormente. En particular, tales dispersiones de polímeros comprenden al menos un componente polimérico a base de un poliuretano o sobre la base de un polímero en emulsión de monómeros insaturados etilénicamente, en el que el componente del polímero tiene grupos hidroxilo, grupos ceto, grupos urea, grupos epóxido y/o grupos carboxilo, y al menos un agente de reticulación de bajo peso molecular o polimérico que tiene al menos 2 grupos reactivos, como se mencionó anteriormente.

45 Las composiciones para tratamiento de superficies a base de dispersiones de polímeros de autorreticulación y reticulables pueden comprender los aditivos mencionados en el caso de las composiciones de tratamiento de superficies a base de dispersiones que se pueden secar por medios físicos. Frecuentemente, comprenden un catalizador que promueve la reacción de reticulación, por ejemplo un ácido o, en el caso de los sistemas basados en isocianato, compuestos orgánicos de estaño. Ellos se pueden formular de una manera análoga sin pigmentos, es decir, como barnices claros, como esmaltes y barnices de alto brillo y lustre de seda que tiene un contenido bajo de pigmento, y como brillo de seda mate y barnices que tienen concentraciones de volumen de pigmento más altos. Las dispersiones acuosas de polímeros de autorreticulación y reticulables para la preparación de tales composiciones para tratamiento de superficies son conocidos y están disponibles comercialmente, por ejemplo bajo las marcas LUHYDRAN A 848S, 875S y LR8950 de la firma BASF Aktiengesellschaft.

De acuerdo con una realización adicional de la invención, la composición para tratamiento de superficies es una composición de recubrimiento curable por UV a base de agua.

Aquí se trata de una composición de recubrimiento a base de agua que comprende, como componente aglutinante, al menos un polímero o prepolímero aglutinante que se dispersa en agua y tiene dobles enlaces insaturados etilénicamente que son capaces de experimentar polimerización por radicales libres bajo la acción de radiación electromagnética, tal como radiación UV o haces de electrones. En cuanto al contenido de dobles enlaces insaturados etilénicamente en el polímero y el tipo de dobles enlaces, son aplicables las afirmaciones anteriores. En particular, los dobles enlaces son los de la fórmula A definida anteriormente y especialmente los grupos acrilato o metacrilato. Tales polímeros se denominan también como polímeros modificados con (met)acrilato. En particular, los polímeros aglutinantes curables por UV dispersos en agua son poliuretanos modificados con (met)acrilato o copolímeros modificados con (met)acrilato basados en (met)acrilato de alquilo. En cuanto a los fotoiniciadores, diluyentes reactivos y otros componentes de la formulación, son aplicables las afirmaciones anteriores. Se conocen dispersiones acuosas de polímeros aglutinantes curables por UV para la preparación de tales composiciones para el tratamiento de superficie, por ejemplo, de la bibliografía mencionada anteriormente para las composiciones de recubrimiento U, y están disponibles comercialmente, por ejemplo bajo las marcas Laromer de BASF Aktiengesellschaft, por ejemplo, Laromer LR 8949.

En una realización adicional de la invención, la composición para tratamiento de superficies es una composición de recubrimiento de curación dual a base de agua. Esto se entiende en el sentido de una composición de recubrimiento a base de agua que comprende uno o más componentes aglutinantes poliméricos u oligoméricos que se dispersan en agua y son a la vez reticulable por radiación UV y reticulable por calor y en consecuencia pueden tener ambos grupos funcionales que polimerizan bajo la acción de radiación de alta energía y grupos funcionales que reaccionan entre sí al calentar con formación de enlaces. Como regla general, tales sistemas aglutinantes comprenden al menos un polímero o prepolímero aglutinantes A que se dispersa en agua y tiene dobles enlaces insaturados etilénicamente que son capaces de polimerización por radicales libres bajo la acción de radiación electromagnética, y grupos funcionales que reaccionan entre sí o con un componente aglutinante B de bajo peso molecular, oligomérico o polimérico, que tienen grupos funcionales reactivos de reactividad complementaria y, dado el caso, enlaces dobles curables por UV, con la formación de enlaces. Ejemplos de A son polímeros insaturados que llevan grupos hidroxilo y poseen dobles enlaces insaturados etilénicamente, por ejemplo, poliésterpolioles. Ejemplos de C son poliisocianatos que llevan grupos acrilato o metacrilato, en los que los grupos isocianato pueden ser selectivamente bloqueados. Ejemplos adicionales de A son polímeros o prepolímeros que tienen grupos (met)acrilato, que adicionalmente tienen grupos isocianato libres o bloqueados reversiblemente, en estos casos un compuesto polihidroxi y/o una poliamina se usan como componente B. Los sistemas aglutinantes de curación dual pueden también comprender los siguientes constituyentes aglutinantes: un primer constituyente aglutinante oligomérico o polimérico A' que tiene grupos funcionales, por ejemplo, un poliisocianato, un constituyente aglutinante saturado B' adicional con grupos funcionales reactivos complementarios al anterior, por ejemplo, un polímero con grupos OH, tal como un poliácrlato con grupos OH, y un grupo reactivo complementario a A' o B', por ejemplo, un compuesto de bajo peso molecular, oligomérico o polimérico que lleva grupos OH y adicionalmente tiene dobles enlaces insaturados etilénicamente. En cuanto al contenido de dobles enlaces insaturados etilénicamente en el polímero u oligómero y el tipo de dobles enlaces, son aplicables las afirmaciones anteriores. En particular, los dobles enlaces en sistemas de curado dual son los de la fórmula A definido anteriormente y especialmente grupos acrilato o metacrilato. De acuerdo con una realización, los aglutinantes de curación dual dispersados en agua comprenden al menos un poliuretano modificado con (met)acrilato que tiene grupos OH libres y/o grupos isocianato bloqueados reversiblemente o copolímeros modificados con (met)acrilato que tiene grupos OH libres, basado en (met)acrilatos, y una sustancia de reticulación. De acuerdo con otra realización, los aglutinantes de curación dual dispersos en agua comprenden un isocianato bloqueado reversiblemente llevando grupos (met)acrilato y un poliésterpoliol insaturado. De acuerdo con una realización adicional, los aglutinantes de curado dual dispersos en agua comprende un isocianato reversiblemente bloqueado llevando grupos (met)acrilato, un componente poliol polimérico sustancialmente saturado, por ejemplo, poliácrlato con grupos OH, y un componente polisocianato cuyos grupos isocianatos pueden ser bloqueados reversiblemente. Los sistemas de curado dual mencionados anteriormente pueden estar también basados en disolventes y son, así mismo, adecuados para la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención. Considerando el tipo de agente de reticulación, las afirmaciones hechas anteriormente para los sistemas curables por calor son además aplicables. En cuanto a los fotoiniciadores, los diluyentes reactivos, catalizadores y otros constituyentes de la formulación, son aplicables las afirmaciones hechas anteriormente.

Ambos, los sistemas de curado dual acuoso y no-acuoso para la preparación de tales composiciones para el tratamiento de superficie, son conocidos, por ejemplo de W. Fischer et al. "Dual Cure; Combination of Superior Properties", Radtech Report, Noviembre/Diciembre 2001, DE 19818735, EP-A 928800, WO 2002/26853 y bibliografía citada allí, D. B. Pourreau, Acrylic Urethane Dual-Cure Clearcoats, 5: UV & EB Technology Expo & Conference, May 3-5, 2004, Charlotte N.C., S. Peeters en "Radiation Curing in Polymer Science and Technology", Vol. 3, (J. P. Fouassier, J. F. Rabek, Editor), Elsevier 1993, página 177, R. Koniger, Farbe und Lack, 1999, 105(4), page 233, K. Maag et al. Progr. Org. Coat. 2000, 40, página 93, W. Fischer et al., Farbe und Lack, 2001, 107(3), page 120, C. Decker et al., Macromol. Mater. Eng. 288 (2003), página 17, y están disponibles comercialmente, por ejemplo bajo los nombres comerciales DynaSeal® y Laromer® de BASF Aktiengesellschaft, por ejemplo Laromer LR 9000.

Las composiciones acuosas de recubrimiento adecuadas según la invención incluyen, además, acabados de resinas alquídicas a base de agua y diluibles en agua (véase más arriba) y sus mezclas con composiciones de recubrimiento basadas en agua basadas en dispersiones acuosas de polímeros, que pueden ser de autorreticulación, reticulables o

que pueden ser secadas físicamente.

Una realización adicional de la invención se refiere a las pinturas acuosas. Se trata de soluciones acuosas de colorantes que comprenden al menos un colorante en forma disuelta. Además de agua, la pintura también puede comprender disolventes orgánicos miscibles en agua como solubilizantes. Su proporción es normalmente por debajo de 50 % en volumen, basado en el peso total de la composición, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 50 % en volumen. Codisolventes orgánicos adecuados son, en particular, el alcohol, especialmente etanol, isopropanol, propanol, butanol, glicol, propanodiol y butilglicol, y además éteres-alcoholes, tales como dietilenglicol, butyidilglycol, metoxipropanol, dipropilenglicol, dietilenglicol metil éter y trietilenglicol, y cetonas, tales como acetona. Los colorantes adecuados son, por ejemplo, los colorantes descritos en el documento DE-A 10245209 y los compuestos denominados colorantes de dispersión y colorantes como disolvente de acuerdo con el índice de color, que también se conoce como colorantes de dispersión, y en particular, tintes de complejos metálicos. Una lista de dispersión de colorantes conveniente se puede encontrar, por ejemplo, en Ullmann's Enzyklopadie der technischen Chemie, 4ª edición, Vol. 10, páginas 155-165 (ver también Vol. 7, página 585 y siguientes-Anthrachinonfarbstoffe; Vol. 8, página 244 y siguientes-Azofarbstoffe; Vol. 9, página 313 y siguientes-Chinophthalonfarbstoffe). Esta referencia bibliográfica y los compuestos mencionados en ella se incorporan por referencia. Los colorantes de dispersión y los colorantes disolventes adecuados de acuerdo con la invención comprenden una gama muy amplia de clases de colorantes que tienen cromóforos diferentes, por ejemplo colorantes de antraquinona, colorantes monoazoicos y diazoicos, quinofalonas, colorantes de metino y azametina, colorantes de naftalimida, colorantes de naftoquinona y colorantes nitro. Ejemplos de colorantes de dispersión adecuados para la invención son los colorantes de dispersión de la siguiente lista de índice de color: C. I. Amarillo Disperso 1-228, C. I. Naranja Disperso 1-148, C. I. Rojo Disperso 1-349, C. I. Violeta Disperso 1-97, C. I. Azul Disperso 1-349, C. I. Verde Disperso 1-9, C. I. Marrón Disperso 1-21, C. I. Negro Disperso 1-36. Ejemplos de colorantes disolventes adecuados según la invención son los compuestos de la siguiente lista de índice de color: C. I. Amarillo Disolvente 2-191, C. I. Naranja Disolvente 1-113, C. I. Rojo Disolvente 1-248, C. I. Violeta Disolvente 2-61, C. I. Azul Disolvente 2-143, C. I. Verde Disolvente 1-35, C. I. Marrón Disolvente 1-63, C. I. Negro Disolvente 3-50. Colorantes adecuados para pinturas son, además, derivados de naftaleno, de antraceno, de perileno, de terileno y de cuarterileno, y colorantes de dicetopirrololpirrol, colorantes de perinona, colorantes de cumarina, colorantes de isoindolina e isoindolinona, colorantes de porfirina, colorantes de ftalocianina y colorantes de naftalocianina. La concentración del colorante en la pintura está típicamente en el intervalo de 1 a 10 % en peso basado en el peso total de una pintura comercial, si es apropiado, la pintura se diluye antes del uso con agua a 1,5-10 veces su volumen original. Ejemplos de pinturas acuosas son los productos de BASF Aktiengesellschaft que se venden bajo los nombres comerciales Basantol y Basantol U.

La aplicación de las composiciones para tratamiento de superficies se efectúa de una manera conocida, por ejemplo por recubrimiento con rodillo, difusión, recubrimiento con cuchilla o pulverización, el procedimiento de aplicación depende de una manera conocida de por sí, del tipo de composición para tratamiento de superficies, del tipo y la forma de la madera/material derivado de la madera a tratar y de las circunstancias técnicas.

La aplicación de la composición para tratamiento de superficies se puede efectuar en una etapa o en una pluralidad de etapas, por ejemplo, en 1, 2 o 3 etapas. Además, pueden también ser aplicadas en sucesión 2 o más composiciones para tratamiento de superficies, en particular composiciones de revestimiento, por ejemplo una o más pintura base o las capas de fondo en combinación con una o más capas superiores, de manera que una de múltiples capas, por ejemplo, se obtiene una estructura de recubrimiento de 2-, 3-, 4- ó 5-capas. Etapas de secado y/o curado puede llevarse a cabo entre las etapas de aplicación individuales. Dependiendo del tipo de composición para tratamiento de superficies y del revestimiento deseado, las composiciones para tratamiento de superficies también se pueden aplicar húmedo-en-húmedo.

La cantidad de composición para tratamiento de superficies aplicada depende, en una manera conocida, de las propiedades deseadas de la superficie tratada y normalmente está en el intervalo de 1 a 500 g/m², calculado como constituyentes no volátiles en la composición para tratamiento de superficies. En el caso de una estructura multicapa, la cantidad de composición para tratamiento de superficies es normalmente de 1 a 200 g/m² por capa.

Como regla general, la aplicación de la composición para tratamiento de superficies comprende también una etapa de secado. Aquí, los componentes volátiles de la composición para tratamiento de superficies que, si es conveniente, están presentes, se retiran y/o se lleva a cabo una curación de los componentes curables presentes en la composición para tratamiento de superficies. Por consiguiente, las condiciones de secado dependen de una manera conocida del tipo de composición para tratamiento de superficies. En el caso de composiciones de recubrimiento que se pueden secar por medios físicos, la temperatura de secado está normalmente en el intervalo de 20 a 80 °C y la duración de secado está en el intervalo de 10 min a 24 h. En el caso de los sistemas reticulables por calor, la duración del secado y la temperatura de secado depende de una manera conocida de la reactividad de los grupos funcionales y del tipo de sistema elegido, en principio siendo adecuadas las temperaturas en el intervalo de 20 °C a 220 °C. El curado de los sistemas curables por UV se efectúa por el uso de radiación actínica, tales como luz UV o haces de electrones. En el caso de los sistemas de curación dual, por regla general, se llevará a cabo primero la curación por UV, y después la curación por vía térmica.

La composición para tratamiento de superficies también puede ser una película termoplástica, por ejemplo una película de acrilonitrilo/estireno-acrilato, que se lamina sobre la superficie de una madera o sobre material derivado de madera con aplicación de presión reducida y, si es apropiado, con la ayuda de una composición de pegamento. Tales composiciones y los procedimientos requeridos para este propósito son conocidos por la persona experta en la técnica y

están disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales LuranSkin® y PermaSkin® de BASF Aktiengesellschaft.

5 La composición para tratamiento de superficies puede ser también un repelente líquido de agua, que se utiliza con frecuencia para el tratamiento de superficie de madera, por ejemplo una cera líquida o un aceite, por ejemplo un aceite vegetal, tal como aceite de colza o aceite de linaza, un aceite de parafina líquida, por ejemplo, aceite blanco o similar, o un aceite de silicona. En estos casos, se consigue la mejora de la estabilidad a los efectos de la climatología y una mejor penetración del repelente líquido de agua en los poros de la madera y, por lo tanto, generalmente se alcanza una estabilidad mejorada de la superficie tratada frente a los efectos de la climatología y a las influencias de la humedad.

Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar la invención y no deben entenderse como limitantes.

10 Impregnación de materiales de madera

Ejemplo de preparación 1

15 DMDHEU modificada con dietilenglicol y metanol (mDMDHEU) se diluyó al 30 % en peso con agua y se mezcló con 1,5 % en peso de MgCl₂.6H₂O. Los tableros de madera de pino se secaron a aproximadamente 12 % de contenido de humedad de la madera y que tiene las dimensiones de 150 x 10 x 2,5 cm se introdujeron en una unidad de impregnación. En la unidad de impregnación, se aplicó una presión reducida de 40 mbar (absoluta) durante 30 minutos. A continuación, la unidad de impregnación se inundó con el agente de impregnación. La presión reducida absoluta de 50 mbar se mantuvo constante. A continuación, se aplicó una presión de 10 bares durante 2 horas. La fase de presión se concluyó y se eliminó el líquido residual. Los tableros de madera se almacenaron a continuación en una cámara de secado controlable a través de la temperatura y la humedad del aire y se fijaron de manera que la distorsión era imposible. La cámara se llevó a 120 °C y una humedad relativa de aproximadamente 95 %. Estas condiciones húmedas se mantuvieron hasta que se alcanzó una temperatura de al menos 120 °C durante hasta 48 horas en el interior de los cuerpos de madera.

El secado posterior de los cuerpos de madera se llevó a cabo en una pila de madera completamente ventilado. Los tableros fueron luego serradas en pequeños tablones de ensayo que tienen las dimensiones de 30 x 10 x 2,5 cm.

25 Tratamiento de la superficie

Ejemplo 1: Composiciones de recubrimiento acuosas curables por UV

30 Un tablero de madera de pino producido según el ejemplo de preparación 1 se revistió primero con 25 g/m² de una pintura base por medio de una pistola de pulverización y después se sometió a curado inicial en una unidad de recubrimiento IST con 2 lámparas UV (120 W/cm² cada una) y una velocidad de marcha de la correa transportadora de 5 m/min. A partir de entonces, el revestimiento así obtenido se revistió de nuevo con 25 g/m² de una pintura base y se cura y lija dos veces en la unidad de recubrimiento IST a una velocidad de marcha de la correa transportadora de 5 m/min. Una capa superior en una cantidad de 10 g/m² se aplicó al revestimiento así obtenido, y el revestimiento así obtenido se curó dos veces en la unidad de recubrimiento IST a una velocidad de marcha de la correa transportadora de 5 m/min.

Las composiciones de la pintura base y de la capa de arriba se muestran en la tabla 1.

35 Tabla 1: Composición del recubrimiento curable por UV:

Composición	Pintura base	Capa de arriba
Resin A	64,2	43,7
Diluyente reactivo	21,4	43,7
Syloid ED 80		8,7
Microtalco AT 1	10,7	
Irgacure 500	3,2	
Irgacure 184		3,5
Byk 361	0,5	0,4

- Resina A: Laromer® UP 35 D: fuerza 55 % en peso de solución de un poliéster insaturado en diacrilato de dipropilenglicol,
 - Diluyente reactivo: Laromer® DPGDA de BASF: diacrilato de dipropilenglicol,
 - Syloid ED 80: sílice finamente dividida,

- Microtalco AT1: polvo de talco,
- Irgacure® 500 de Ciba-Spezialitätenchemie (mezcla de benzofenona y 1-benzoil-1-hidroxiclohexano en proporción en peso de 1:1)
- Irgacure® 184: fotoiniciador de Ciba-Spezialitätenchemie
- Byk 361: agente de nivelación

Ejemplo comparativo 1

Con propósitos comparativo, un tablón de madera de pino sin tratar fue recubierta en la manera descrita en el ejemplo 1.

Ejemplo 2: Composición de recubrimiento de autorreticulación:

- 5 Un tablero de madera de pino producido según el ejemplo de preparación 1 se recubrió primero con una composición de recubrimiento de autorreticulación de acuerdo a la formulación de R2 en un espesor de capa húmeda de 20 µm por medio de una pistola de pulverización, se secó, y se recubrió de nuevo con la composición de revestimiento de acuerdo a la formulación de R2 en un espesor de capa húmeda de 27 µm. Luego se efectuó el secado a temperatura ambiente, en el que el revestimiento alcanza su resistencia final después de aproximadamente 2 días.

Con propósito comparativo, se recubrió de la misma manera un tablero de madera de pino sin tratar.

- 10 Los tableros de madera de pino así recubiertos se sometieron a un ensayo de rayado según la norma DIN ISO EN 2409 después de 2, 5 y 7 días. Los tableros de madera de pino producidos con fines comparativos recibieron la calificación de 2, mientras que el tablero de madera de pino obtenido según el ejemplo 2 recibió la calificación de 2-3, la madera se fue también desgastando poco a poco superficialmente en contraste con la comparación.

- 15 Los tableros de madera de pino así recubiertos se sometieron a un ensayo de desgaste por UV después de secado a temperatura ambiente. Los tableros de acuerdo con la invención mostraron un cambio más pequeño de color que los tableros de madera de pino de la comparación.

Formulación R2:

- 50 partes en peso de butilglicol
- 20 partes en peso de propilenglicol-butiléter
- 20 partes en peso de dipropilenglicol-monometiléter
- 5 partes en peso de lecitina de soja (lecitina de soja W250)
- 4 partes en peso de antiespumante (Agitan 232 de Munzing Chemie)
- 15 partes en peso de sílice finamente dividida (Syloid ED 30)
- 36 partes en peso de agua
- 25 780 partes en peso de una fortaleza de 45 % en peso de dispersión acuosa de poli(met)acrilato aniónico de autorreticulación basado en metacrilato de butilo (BASF AG)
- 70 partes en peso de Polygen WE1 de una dispersión acuosa de cera de una cera polioxidato (cera-oxidato basada en una cera de polietileno)

Ejemplo 3: composición de recubrimiento acuosa de curación dual

- 30 Un tablero de madera de pino producido según el ejemplo de preparación 1 se recubrió con una composición de revestimiento de curación dual según la fórmula R3 o con la formulación R3a por medio de una pistola de pulverización, fue curado por luz ultravioleta como en el ejemplo 1 y luego curado por calor.

Para fines comparativos, un tablón de pino sin tratar, se revistió de una manera análoga.

- 35 Tanto la composición de recubrimiento R3 y la composición de recubrimiento R3a tenían sustancialmente mejor adhesión húmeda a los tabloncillos de madera de acuerdo con la preparación del ejemplo 1 que la de los tabloncillos de madera de pino sin tratar.

Formulación R3: 100 partes en peso de Laromer® LR 9000 y 3 partes en peso de Irgacure 500 (véase más arriba)

Formulación R3a: 100 partes en peso de Laromer® LR 9000, 3 partes en peso de Irgacure 500 (véase más arriba) y 10 partes en peso de una disolución con fuerza de 1 % en peso de dilaurato de dibutilestano en acetato de butilo.

Laromer (R) LR 9000: alofanato-acrilato de poliuretano funcionalizado con isocianato

Ejemplo 4

5 De una manera análoga a la del ejemplo 3, tablones de madera de pino sin tratar y tablones de madera de pino de acuerdo con el ejemplo de preparación 1 se recubrieron con una dispersión acuosa de poliuretano modificado con grupos de (Laromer® LR 8949 de BASF) y se curaron por UV.

Laromer® LR 8949 de BASF: dispersión acuosa de poliuretano de 40 % de fuerza en peso; M_n de alrededor de 1000; 0,17 moles de grupos acrilato/100 g de resina.

Ejemplo 5: Pinturas acuosas

10 Los siguientes pinturas comerciales se diluyeron a un contenido de sólidos de 3 % en peso con 1:1 agua:etanol. Tablones de madera de pino del ejemplo de preparación 1, así como tablones de madera de pino sin tratar fueron lijadas, alisadas en cada caso en una mitad con el uso de papel de lija. Las pinturas diluidas se aplicaron entonces y los tablones se secaron a 50 °C.

15 En todos los casos, los tablones de madera de pino del ejemplo de preparación 1 mostraron un comportamiento de secado más rápido y una superficie sustancialmente más lisa tanto en el lijado como en las regiones sin lijar. Los tablones no tratados resultaron distorsionados, mientras que los tablones del ejemplo de preparación 1 no mostraron distorsión.

Pinturas ensayadas:

Amarillo Basantol U 145 líquido

Amarillo Basantol 155 liquid

20 Naranja Basantol U 255 líquido

Rojo Basantol U 345 líquido

Azul Basantol U 745 líquido

Negro Basantol U X 84 líquido

Amarillo Basantol 099 líquido

25 Amarillo Basantol 215 líquido

Marrón Basantol 269 líquido

Naranja Basantol 273 líquido

Rojo Basantol 311 líquido

Burdeos Basantol 415 líquido

30 Azul Basantol 762 líquido

Negro Basantol X82 líquido

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para el tratamiento de superficies de madera o de materiales derivados de madera, que comprende las siguientes etapas:
 - 5 a) impregnación de madera, materiales derivados de madera o materiales de madera, para la fabricación de materiales derivados de madera, con una composición acuosa curable que comprende al menos un compuesto reticulable que se selecciona de
 - 10 α) compuestos de bajo peso molecular V que presentan al menos dos grupos enlazados con N de fórmula CH_2OR , donde R es hidrógeno o alquilo- $\text{C}_1\text{-C}_4$, y/o un grupo 1,2-bishidroxietano-1,2-diilo puenteados dos átomos de nitrógeno,
 - γ) mezclas del compuesto V con al menos un alcohol que se selecciona de alcoholes $\text{C}_1\text{-C}_6$, polioles $\text{C}_2\text{-C}_6$ y oligoalquilenglicoles;
 - 15 seleccionándose las condiciones de la impregnación de tal manera que la cantidad de los constituyentes curables de la composición acuosa que se absorbe sea al menos del 5 % en peso, basado en la masa seca de la madera o del material derivado de madera sin tratar.
 - b) tratamiento del material obtenido en la etapa a) a temperatura elevada y dado el caso tratamiento posterior para dar el material derivado de la madera; y
 - c) tratamiento de al menos una superficie de la madera o del material derivado de madera que hay que tratar, con una composición para tratamiento de superficies y dado el caso secado de la composición para tratamiento de superficies de una manera conocida.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición para tratamiento de superficies contiene un aglutinante polimérico y/o un prepolímero que se cura para dar un aglutinante polimérico.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la composición para tratamiento de superficies comprende un polímero y/o un prepolímero reticulable por calor o radiación UV.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el aglutinante es un polímero o un prepolímero que comprende grupos acrilato y/o metacrilato.
5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el aglutinante comprende un poliéster insaturado.
6. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el aglutinante es un sistema de 2 componentes curable térmicamente.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la composición para tratamiento de superficies es un barniz de nitrocelulosa.
8. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la composición para tratamiento de superficies comprende al menos una resina alquídica como aglutinante.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición para tratamiento de superficies es seleccionada de composiciones para tratamiento de superficies de base acuosa.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la composición para tratamiento de superficies comprende un aglutinante polimérico en la forma de una dispersión acuosa de polímero.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la dispersión acuosa de polímero es una dispersión que se seca por medios físicos.
- 40 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la dispersión acuosa de polímero es una dispersión autorreticulante.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la dispersión acuosa de polímero presenta grupos acrilato y/o metacrilato.
- 45 14. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la composición de tratamiento de superficies es un barniz de resina alquídica basada en agua.
15. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la composición para tratamiento de superficies es una nogalina acuosa.

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto autorreticuable de la composición curable es seleccionado de:
- 1,3-bis(hidroxiometil)-4,5-dihidroxiimidazolidin-2-ona,
 - 5 - 1,3-bis(hidroxiometil)-4,5-dihidroxiimidazolidinona que está modificada con un alcohol C₁-C₆, un polioli C₂-C₆ o un oligoalquilenglicol,
 - 1,3-bis(hidroxiometil)urea,
 - 1,3-bis(metoximetil)urea;
 - 1-hidroxiometil-3-metilurea,
 - 1,3-bis(hidroxiometil)imidazolidin-2-ona (dimetiloletilurea),
 - 10 - 1,3-bis(hidroxiometil)-1,3-hexahidropirimidin-2-ona (dimetilopropilurea)
 - 1,3-bis(metoximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidin-2-ona (DMeDHEU),
 - tetra(hidroxiometil)acetilendiurea.
17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de compuesto autorreticuable en la composición curable acuosa está en el intervalo del 10 al 60 % en peso del peso total de la composición.
- 15
18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición acuosa contiene adicionalmente un catalizador K que provoca el curado del compuesto reticuable.
19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que el catalizador K es seleccionado de sales metálicas del grupo de los haluros de metal, sulfatos de metal, nitratos de metal, fosfatos de metal, tetrafluoroboratos de metal; trifluoruro de boro; sales de amonio del grupo de los haluros de amonio, sulfato de amonio, oxalato de amonio y fosfato de diamonio; ácidos carboxílicos orgánicos, ácidos sulfónicos orgánicos, ácido bórico, ácido fosfórico y ácido clorhídrico.
- 20
20. Madera o material derivado de la madera con la superficie tratada, que se puede obtener por un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.