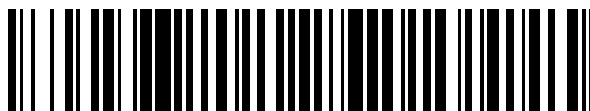


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 279**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2008** **E 08715857 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014** **EP 2113004**

54 Título: **Composición acuosa curable por radiación para revestimientos de poco brillo**

30 Prioridad:

22.02.2007 EP 07003670

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

25.03.2015

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
HET OVERLOON 1
6411 TE HEERLEN, NL**

72 Inventor/es:

**VAN CASTEREN, ILSE;
TENNEBROEK, ROLAND;
SCHOONDERMARK, MARIO, CORNELIS y
DE KOK, PAUL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 532 279 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

Composición acuosa curable por radiación para revestimientos de poco brillo

La presente invención se refiere a una composición acuosa de revestimiento curable por radiación que tiene un brillo a 85° de ≤ 60 al secarla, a un procedimiento para preparar tal composición, y a un revestimiento obtenido a partir de tal composición.

Las composiciones de revestimiento se han usado desde hace tiempo para producir revestimientos que tienen características de revestimiento deseadas. Por ejemplo, las composiciones de revestimiento se usan para proteger superficies del medio ambiente, para ocultar irregularidades superficiales, para proporcionar una superficie que es más receptiva a un tratamiento posterior, o para potenciar el aspecto de la superficie, tal como para proporcionar mucho brillo o poco brillo.

El brillo está asociado con la capacidad de una superficie para reflejar más luz en algunas direcciones que en otras. Las superficies con mucho brillo reflejan una proporción elevada de luz dirigida a ellas, y las superficies de poco brillo reflejan una baja proporción de luz dirigida a ellas. Las direcciones asociadas con la reflexión de un espejo (o especular) tienen normalmente las mayores reflectancias. Las medidas mediante tal método de ensayo (como se describe por ejemplo en ASTM D 523-89) se correlacionan con observaciones visuales de brillo superficial realizadas a aproximadamente los ángulos correspondientes. Los revestimientos de poco brillo que producen una menor alteración de la imagen son a menudo estéticamente más agradables.

Tradicionalmente, las composiciones de revestimiento de poco brillo se obtienen mediante la adición de agentes opacificantes tales como dióxido de silicona. Los agentes opacificantes son bien conocidos en la técnica, y tradicionalmente comprenden materiales molidos en partículas pequeñas de forma irregular que se usan en composiciones tales como pinturas y barnices para dispersar los rayos de luz incidente de manera que se logra un efecto de poco brillo. Los agentes opacificantes estándar incluyen, pero no se limitan a, sílice (por ejemplo, dióxido de silicio amorfo), tierra de diatomeas, jabones de metales pesados, talco y creta. Por ejemplo, para obtener poco brillo en revestimientos transparentes, se han de añadir típicamente más de 6% en peso de agente opacificante basado en el peso de la composición de revestimiento. Tales composiciones se describen, por ejemplo, en los documentos US 6.284.836 B1 y EP 1.186.641 A1.

Las desventajas que resultan de la adición de agentes opacificantes para reducir el brillo incluyen la coagulación de la composición que da como resultado un aspecto gastado; mayor fragilidad del revestimiento resultante; sedimentación de los agentes opacificantes que da a menudo como resultado un mezclamiento inconsistente antes de la aplicación, que da como resultado una variación en el brillo a lo largo del revestimiento; y una disminución en la resistencia al pulido así como una reducción de la resistencia general y propiedades de comportamiento del revestimiento. El pulido es el cambio de aspecto de un revestimiento como resultado de frotar el revestimiento con un material diferente. El cambio de aspecto se puede medir como un cambio en el nivel de brillo de un revestimiento.

Las composiciones de revestimiento de poco brillo se han descrito, por ejemplo, en el documento US 6.331.582 B1, que describe una composición de revestimiento activada térmicamente que comprende una resina aglutinante acrílica o de poliéster a base de disolventes, un colorante y un agente deslustrador de acetal polivinílico. El documento EP 0.841.992 A2 describe una composición de revestimiento de poco brillo que comprende partículas poliméricas acrílicas que contienen al menos un vacío y pigmentos. El documento US 6.410.147 describe una composición de revestimiento de poco brillo reticulable a base de disolventes que comprende una combinación de un polímero polar, un polímero no polar y un agente de reticulación. El documento US 5.744.522 describe una composición de revestimiento en polvo de poco brillo que comprende un copolímero acrílico, un poliéster aromático y un agente de curado de isocianurato específico.

Todos estos describen formas para evitar el uso de agentes opacificantes de dióxido de silicona; sin embargo, parecen proporcionar soluciones complejas y costosas, incluyendo una preferencia por el uso de disolventes y polvos.

El documento WO 04/60949 describe una composición de poco brillo que comprende un poliuretano reticulable por ejemplo mediante autooxidación, reticulación mediante base de Schiff y condensación silánica. Tales composiciones dan como resultado un aumento rápido del peso molecular y posiblemente una mayor densidad de reticulación. Por reticulación mediante autooxidación se quiere decir que la reticulación resulta de una oxidación que se produce en presencia de aire. Por el contrario, por curable por radiación se quiere decir que se necesita radiación para iniciar la reticulación. Por ejemplo, en el curado por UV se necesita un fotoiniciador y radiación UV, en el que el fotoiniciador debe absorber radiación UV para sufrir una reacción química para producir subproductos que entonces iniciarán la reticulación. Además, para el curado mediante UV, la presencia de aire es perjudicial.

Lockhart (International Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium, 18-20 de febrero de 2004) describe dispersiones poliuretánicas portadas por agua, curables por UV, generales.

La composición de revestimiento acuosa de la presente invención proporciona un revestimiento de poco brillo con buenas resistencias químicas preferiblemente sin el uso de agentes opacificantes, que se pueden curar según se

necesite mediante exposición a radiación. Además, el revestimiento obtenido de la composición de revestimiento acuosa de la presente invención tiene un aspecto más cálido cuando se compara con un revestimiento uretánico convencional que usa agentes opacificantes. El aspecto es muy subjetivo, y no parece que haya ninguna medida instrumental específica disponible; sin embargo, la calidez se puede medir mediante tonos de color: un aspecto más frío puede parecer más azul, mientras que un aspecto más cálido puede parecer más blanco.

Según la presente invención, se proporciona una composición de revestimiento acuosa curable por radiación que tiene un brillo a 85° de ≤ 60 al curarla, que comprende:

(A) 10 a 99% en peso de un poliuretano obtenido mediante la reacción de componentes que comprenden:

(i) 5 a 65% en peso de al menos un poliisocianato orgánico;

(ii) 0,1 a 6% en peso de al menos un componente reactivo con isocianato que contiene grupos dispersantes en el agua iónicos o potencialmente iónicos, que tiene un peso molecular en el intervalo de 100 hasta 500 g/mol;

(iii) 0 a 30% en peso de al menos un componente reactivo con isocianato que contiene grupos dispersantes en agua y que tiene un peso molecular en el intervalo de 500 a 6000 g/mol;

(iv) 0 a 80% en peso de al menos un componente reactivo con isocianato que contiene grupos funcionales curables por radiación y que tiene un peso molecular en el intervalo de 70 a 6000 g/mol;

(v) 0 a 50% en peso de al menos un componente no comprendido por (i), (ii), (iii), (iv) o (vi);

(vi) 0 a 50% en peso de al menos un compuesto alargador de la cadena con hidrógenos activos;

en el que (i), (ii), (iii), (iv) (v) y (vi) suman hasta 100% en peso; y

en el que la relación NCO:OH está en el intervalo de 0,4:1,0 a 10,0:1,0;

(B) 1 a 90% en peso de un componente curable por radiación;

(C) 0,1 a 10% en peso de un espesante asociativo;

en el que (A) + (B) + (C) suman hasta 100% en peso;

en el que al menos 80% en peso de (A) + (B) + (C) tiene un tamaño de partículas mayor que 500 nm; y en el que la concentración de enlaces C=C de la composición es 0,2 a 5,0 mmoles por g de (A) + (B) + (C).

Preferiblemente, la concentración de enlaces C=C de la composición está en el intervalo de 0,25 a 3 mmoles por g, más preferiblemente 0,30 a 3 mmoles por g, lo más preferible 0,35 a 2 mmoles por g, y especialmente 0,4 a 1,5 mmoles por g de (A) + (B) + (C).

Las medidas de brillo se realizan con geometría de ángulos y aperturas de 60°, 20° u 85°. La geometría de 85° es ventajosa para comparar muestras que tienen valores de brillo a 60° menores que 10. La geometría de 60° se usa para comparar la mayoría de las muestras y para determinar cuándo la geometría de 20° puede ser más aplicable. La geometría de 20° es ventajosa para comparar muestras que tienen un valor de brillo a 60° mayor que 70.

Preferiblemente, el brillo a 85° de la composición de revestimiento acuosa de la invención al curarla es ≤ 50 , más preferiblemente ≤ 40 , más preferiblemente ≤ 30 , especialmente ≤ 20 , y lo más especialmente ≤ 10 .

Preferiblemente, el brillo a 60° de la composición de revestimiento acuosa de la invención al curarla es ≤ 40 , más preferiblemente ≤ 20 , más preferiblemente ≤ 10 , especialmente ≤ 5 , y lo más especialmente ≤ 3 .

Preferiblemente, al menos 85% en peso, y más preferiblemente al menos 90% en peso de (A) + (B) + (C) tiene un tamaño de partículas mayor que 500 nm, más preferiblemente mayor que 550 nm, lo más preferible mayor que 600 nm, y especialmente mayor que 800 nm.

Preferiblemente, al menos 85% en peso, y más preferiblemente al menos 90% en peso de (A) + (B) + (C) tiene un tamaño de partículas menor que 25000 nm, más preferiblemente menor que 20000 nm, lo más preferible menor que 15000 nm, y especialmente menor que 10000 nm.

El tamaño medio de partículas (D[0,1]) de (A) + (B) + (C) es preferiblemente mayor que 500 nm, más preferiblemente mayor que 800 nm, y especialmente mayor que 1000 nm.

El tamaño medio de partículas (D[0,1]) de (A) + (B) + (C) es preferiblemente menor que 9000 nm, más preferiblemente menor que 4000 nm, y especialmente menor que 1900 nm.

El tamaño medio de partículas (D[0,5]) de (A) + (B) + (C) es preferiblemente menor que 10000 nm, más

preferiblemente menor que 6000 nm, y especialmente menor que 4000 nm. D[0,5] es el valor máximo en la distribución gaussiana de tamaños de partículas.

El tamaño medio de partículas (D[0,5]) de (A) + (B) + (C) es preferiblemente mayor que 500 nm, más preferiblemente mayor que 800 nm, y especialmente mayor que 1500 nm.

- 5 Por tamaño de partículas de una partícula polimérica se quiere decir el diámetro de esa partícula, ya que las partículas del polímero de la invención son habitual y esencialmente esféricas y, para los fines prácticos, se considera que son preferiblemente esféricas.

10 Sin estar atados a esta teoría, parece sin embargo que cuanto más grande es el tamaño de partículas, mayor es la reducción del brillo cuando se compara con un tamaño convencional de partículas de alrededor de 40 a 150 nm. Sin embargo, un incremento en el tamaño de partículas también puede dar como resultado una disminución en la estabilidad del poliuretano cuando se encuentra en un estado disperso.

15 El poliuretano (A) tiene preferiblemente un peso molecular medio ponderal medido (Mw) en el intervalo de 4.000 a 40.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 5.000 a 25.000 g/mol. El peso molecular se puede medir mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando tetrahidrofurano como disolvente y patrones de poliestireno.

20 Los métodos para preparar poliuretanos son conocidos en la técnica, y se describen, por ejemplo, en el Polyurethane Handbook 2ª Edición, una publicación de Carl Hanser, 1994, por G. Oertel. El poliuretano (A) se puede preparar de manera convencional haciendo reaccionar al menos un poliisocianato orgánico con al menos un componente reactivo con isocianato mediante métodos bien conocidos en la técnica. Los grupos reactivos con isocianato incluyen -OH, -SH, -NH-, y -NH₂. Habitualmente, primero se forma un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato, el cual se alarga entonces la cadena con un compuesto que contiene hidrógeno activo, aunque también se puede preparar un poliuretano sin una etapa de alargamiento de la cadena.

25 El componente (i) comprende cualquiera de los poliisocianatos orgánicos adecuados, incluyendo poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos. Los ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 4,4'-dicianilmetano (4,4'-H₁₂ MDI), diisocianato de p-xilileno, diisocianato de p-tetrametilxileno (p-TMXDI) (y su isómero meta m-TMXDI), diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno hidrogenado, diisocianato de 2,6-tolueno hidrogenado, diisocianato de 4,4'-difenilmetano (4,4'-MDI), polimetilén polifenil poliisocianatos, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, isocianato de 3(4)-isocianatometil-1-metil ciclohexilo (IMCI) y diisocianato de 1,5-naftileno. Los poliisocianatos orgánicos preferidos son IPDI y/o H₁₂MDI, que proporcionan bajo amarillamiento mejorado y facilidad de procesamiento del poliuretano autorreticulable. Se pueden usar mezclas de poliisocianatos, y también poliisocianatos que se han modificado mediante la introducción de restos de uretano, alofanato, urea, biuret, carbodiimida, uretonimina, uretdiona o isocianurato.

35 Preferiblemente, el poliuretano (A) comprende 10 a 60% en peso, y más preferiblemente 20 a 50% en peso de componente (i).

Preferiblemente, el componente (i) comprende poliisocianatos orgánicos con una funcionalidad de 2 (es decir, diisocianatos); sin embargo, el prepolímero de poliuretano también se puede formar a partir de un componente adicional (ia) que comprende 0 a 20% en peso de al menos un poliisocianato orgánico con una funcionalidad de isocianato $\geq 2,2$, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 4,0.

40 Preferiblemente, el poliuretano (A) comprende 3 a 15% en peso, más preferiblemente 4 a 10% en peso de componente (ia).

El efecto del componente (ia) es permitir un grado de prerreticulación en el prepolímero; sin embargo, demasiada prerreticulación puede dar como resultado un incremento inaceptable de la viscosidad.

45 El componente (ii) comprende cualquier poliol adecuado, preferiblemente diol, que contiene grupos dispersantes en agua iónicos o potencialmente iónicos.

50 Los grupos dispersantes en agua iónicos preferidos son grupos dispersantes en agua aniónicos. Los grupos dispersantes en agua aniónicos preferidos son grupos ácido carboxílico, fosfórico y/o sulfónico. Los ejemplos de tales compuestos incluyen dioles y trioles que contienen carboxilo, por ejemplo ácidos dihidroxialcanoicos tales como ácido 2,2-dimetilolpropiónico (DMPA) o ácido 2,2-dimetilolbutanoico (DMBA). Como alternativa, se pueden usar grupos sulfonato como grupos dispersantes en agua aniónicos potenciales. Los grupos dispersantes en agua aniónicos están preferiblemente total o parcialmente en forma de una sal. La conversión a la forma salina se efectúa opcionalmente mediante neutralización del poliuretano (A) con una base, preferiblemente durante la preparación del poliuretano (A) y/o durante la preparación de la composición acuosa de la presente invención.

55 Si los grupos dispersantes en agua aniónicos se neutralizan, la base usada para neutralizar los grupos es preferiblemente amoníaco, una amina o una base inorgánica. Las aminas adecuadas incluyen aminas terciarias, por

ejemplo trietilamina o N,N-dimetiletanolamina. Las bases inorgánicas adecuadas incluyen hidróxidos y carbonatos alcalinos, por ejemplo hidróxido de litio, hidróxido de sodio, o hidróxido de potasio. También se puede usar un hidróxido de amonio cuaternario, por ejemplo $N^+(CH_3)_4(OH)$. Generalmente se usa una base que da contraiones que pueden ser deseados para la composición. Por ejemplo, los contraiones preferidos incluyen Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ y sales de amonio sustituido.

También se pueden usar, pero son menos preferidos, grupos dispersables en agua catiónicos. Los ejemplos incluyen grupos piridina, grupos imidazol y/o grupos de amonio cuaternario, que se pueden neutralizar o ionizar permanentemente (por ejemplo con sulfato de dimetilo).

Preferiblemente, el poliuretano (A) comprende 0,5 a 4,0% en peso, y más preferiblemente 1,0 a 3,0% en peso de componente (ii).

Preferiblemente, el poliuretano (A) comprende 0,5 a 3,0% en peso de componente (ii) neutralizado.

El índice de acidez del poliuretano (A) puede variar considerablemente dependiendo de la hidrofobia del poliuretano y del grado, si lo hay, de prerreticulación.

El poliuretano (A) tiene preferiblemente un índice de acidez en el intervalo de 0,5 a 25 mg de KOH/g, más preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 17 mg de KOH/g, y lo más preferible en el intervalo de 4 a 12,5 mg de KOH/g.

El componente (iii) puede contener grupos dispersantes en agua iónicos como se explica anteriormente, y/o puede contener grupos dispersantes en agua no iónicos. Preferiblemente, el componente (iii) contiene grupos dispersantes en agua aniónicos y/o no iónicos.

Los grupos dispersantes en agua no iónicos preferidos son grupos polióxido de alquileo, más preferiblemente grupos polióxido de etileno. Un pequeño segmento del grupo polióxido de etileno se puede sustituir por segmentos de propileno y/o segmentos de óxido de butileno; sin embargo, el grupo polióxido de etileno debería contener todavía óxido de etileno como componente principal. Cuando el grupo dispersable en agua es polióxido de etileno, preferiblemente el grupo polióxido de etileno tiene un peso molecular de 175 a 5000 g/mol, más preferiblemente de 350 a 2200 g/mol, y lo más preferible de 660 a 2200 g/mol.

Los ejemplos de tales compuestos que contienen grupos dispersantes en agua no iónicos incluyen metoxipoli(etilenglicol) (MPEG) con pesos moleculares de por ejemplo 550, 750, 1000 y 2000 g/mol. Los ejemplos de tales compuestos que contienen grupos dispersantes en agua iónicos incluyen poliéter, poliéster y policarbonato polioles que contienen grupos ácido carboxílico.

Preferiblemente, el poliuretano (A) comprende 1 a 25% en peso, y más preferiblemente 2 a 10% en peso de componente (iii). Esto se prefiere especialmente cuando los niveles de componente (ii) se mantienen en el mínimo.

El poliuretano (A) contiene preferiblemente una concentración suficiente de grupos dispersantes en agua iónicos y/o no iónicos vía componentes (ii) y (iii) capaces de hacer al poliuretano autodispersable en agua (es decir, dispersable en agua sin la necesidad de usar agentes dispersantes añadidos), pero la concentración de tales grupos no es preferiblemente tan grande de manera que el poliuretano tenga una solubilidad en agua inaceptablemente elevada a fin de no comprometer la sensibilidad al agua del revestimiento final.

Además, la fuerza de los grupos dispersantes en agua iónicos y/o no iónicos, o su eficiencia como grupo dispersante y/o estabilizante, también puede influir en las cantidades óptimas requeridas.

El componente (iv) posee funcionalidad de enlace etilénicamente insaturado capaz de una reticulación que es susceptible a la iniciación mediante radiación. Se prefiere especialmente que esta radiación sea radiación por UV. La reticulación iniciada mediante radiación se puede llevar a cabo con o sin fotoiniciador añadido. El componente (iv) puede consistir en poliésteres parcialmente funcionalizados con (met)acrilato y funcionalizados con hidroxilo, y (met)acrilatos epoxídicos y (met)acrilatos de hidroxialquilo.

Los monómeros de (met)acrilato multifuncionales son, por ejemplo, ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes mono-, di- y trihidroxilados (por ejemplo, polietilenglicol, polipropilenglicol, dioles alifáticos, etilenglicol, neopentilglicol, bisfenol A etoxilado, trimetilolpropano, pentaeritritol, glicerol, di-trimetilolpropano, dipentaeritritol, poliésteres hidroxil funcionales correspondientes preparados a partir de los alcoholes mencionados con di- y triácidos y sus anhídridos correspondientes como por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido (iso)ftálico, ácido tereftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, y los análogos etoxilados, propoxilados y de policaprolactona de todos los anteriores.

Los (met)acrilatos epoxídicos son productos formados por la reacción de ácido (met)acrílico con un componente epoxi(glicidil) funcional, por ejemplo resinas epoxídicas que contienen alifáticos y aromáticos, aceites epoxidados, polímeros acrílicos y polímeros injertados acrílicos en los que el componente acrílico contiene grupos epoxi colgantes. Algunos de los ácidos (met)acrílicos se pueden sustituir por otros ácidos, tanto etilénicamente insaturados

como saturados, para impartir propiedades específicas, por ejemplo ácidos alifáticos, ácidos grasos y ácidos aromáticos. Estos productos se pueden preparar, como alternativa, mediante la reacción de un componente funcionalizado con ácido carboxílico (por ejemplo poliésteres y polímeros acrílicos) con un segundo componente que contiene tanto grupos epoxídicos como insaturación etilénica, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo.

- 5 Los (metacrilatos) de hidroxialquilo son, por ejemplo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo o sus homólogos superiores, y los análogos etoxilados, propoxilados y de policaprolactona de los anteriores.

El poliuretano (A) comprende preferiblemente 0 a 80% en peso, más preferiblemente 0 a 60% en peso, y lo más preferible 5 a 40% en peso de componente (iv).

- 10 El poliuretano (A) puede contener un componente (v) que puede proporcionar otros grupos funcionales de reticulación que permiten, por ejemplo, la (auto)reticulación.

El componente (v) también puede comprender polioles que no contienen grupos dispersantes en agua iónicos o no iónicos.

- 15 Los polioles incluyen particularmente dioles y trioles y sus mezclas, pero también se pueden usar polioles de mayor funcionalidad, por ejemplo como componentes minoritarios en mezcla con dioles. Los polioles pueden ser miembros de cualquiera de las clases químicas de polioles usadas o propuestas para ser usadas en formulaciones de poliuretanos. En particular, los polioles pueden ser poliésteres, poliésteramidas, poliéteres, politioéteres, policarbonatos, poliacetales, poliolefinas o polisiloxanos. Los pesos moleculares preferidos son de 600 a 4000, más preferiblemente de 700 a 3000 g/mol.

- 20 El componente (v) también puede comprender compuestos orgánicos de bajo peso molecular que contienen al menos un (preferiblemente al menos dos) grupos reactivos con isocianato, y que tienen un peso molecular medio ponderal de hasta 500 g/mol, preferiblemente también se pueden usar en el intervalo de 40 a 250 g/mol. Por ejemplo, el componente (v) puede comprender un diol que tiene un peso molecular de 40 a 500 g/mol. Los ejemplos incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y poliglicoles similares obtenidos a partir de propilenglicol hasta un peso molecular de 500 g/mol, neopentilglicol; 1-propanol, tereftalato de bis(hidroxietilo), furano dimetanol, glicerol, 1,4-ciclohexildimetanol, y los productos de reacción de estos ejemplos con propilen y/o etilenglicol hasta un peso molecular de 500 g/mol.

Preferiblemente, el poliuretano (A) comprende 0 a 40% en peso, y más preferiblemente 0 a 30% en peso de componente (v).

- 30 Si se forma primero un prepolímero terminado en isocianato, convencionalmente se forma haciendo reaccionar un exceso estequiométrico del poliisocianato orgánico con los compuestos reactivos con isocianato en condiciones sustancialmente anhidras a una temperatura entre alrededor de 30°C y alrededor de 130°C hasta que la reacción entre los grupos isocianato y los grupos reactivos con isocianato esté sustancialmente terminada. Los agentes reaccionantes para poliuretano (A) se usan generalmente en proporciones que corresponden a una relación de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato de alrededor de 0,5:1 a alrededor de 6:1, preferiblemente de alrededor de 0,6:1 a 3:1.

- 40 Si se desea, se pueden usar catalizadores tales como dilaurato de dibutilestano y octoato estannoso, catalizadores a base de circonio o de titanio para ayudar a la formación del prepolímero terminado en isocianato y/o a la formación del poliuretano. Opcionalmente se puede añadir un disolvente orgánico antes o después de la formación del prepolímero o de la formación del poliuretano final, para controlar la viscosidad. Los ejemplos de disolventes incluyen disolventes miscibles con agua, tales como N-metilpirrolidinona, dimetilacetamida, éteres glicólicos tales como butildiglicol, metil etil cetona, y éteres alquílicos de acetatos de glicol, o sus mezclas. El disolvente también puede incluir diluyentes reactivos tales como monómeros olefínicamente insaturados. Opcionalmente no se añaden disolventes orgánicos.

- 45 La composición acuosa se puede preparar dispersando un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato (opcionalmente portado en un medio de disolvente orgánico) en un medio acuoso, y alargando la cadena del prepolímero con al menos un alargador de la cadena que contiene hidrógeno activo en la fase acuosa.

- 50 Los alargadores de la cadena que contienen hidrógeno activo (el componente (vi)) que se pueden hacer reaccionar con un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato incluyen aminoalcoholes, diaminas o poliaminas primarias o secundarias, hidrazina, e hidrazinas sustituidas.

- 55 Los ejemplos de tales alargadores de la cadena útiles aquí incluyen diaminas alquilénicas tales como etilendiamina, y diaminas cíclicas tales como isofozona diamina. También pueden ser útiles materiales tales como hidrazina, hidrazinas sustituidas tales como, por ejemplo, dimetilhidrazina, 1,6-hexametilen-bis-hidrazina, carbodihidrazina, hidrazidas de ácidos dicarboxílicos y ácidos sulfónicos tales como mono- o dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido isoftálico, hidrazidas obtenidas haciendo reaccionar lactonas con hidrazida, tal como hidrazida gammahidroxibutírica, bis-semi-carbazida, y ésteres carbónicos de bis-hidrazida de glicoles. La

propia agua puede ser eficaz como un alargador indirecto de la cadena. Preferiblemente, el compuesto alargador de la cadena con hidrógenos activos se selecciona del grupo que comprende agua, amino-alcoholes, aminas o poliaminas primarias o secundarias, hidrazina, hidrazinas sustituidas e hidrazidas sustituidas.

Cuando el alargador de la cadena es distinto de agua, por ejemplo una poliamina o hidrazina, se puede añadir a la dispersión acuosa del prepolímero de poliuretano terminado en isocianato o, como alternativa, ya puede estar presente en el medio acuoso cuando el prepolímero de poliuretano terminado en isocianato se dispersa en él. El prepolímero de poliuretano terminado en isocianato también puede alargarse en la cadena para formar el poliuretano mientras se disuelve en disolvente orgánico (habitualmente acetona), seguido de la adición de agua a la disolución hasta que el agua se convierte en la fase continua, y la eliminación subsiguiente del disolvente mediante destilación para formar una dispersión acuosa.

El alargamiento de la cadena se puede llevar a cabo a temperaturas convenientes de alrededor de 5°C a 95°C, o más preferiblemente de alrededor de 10°C a 60°C.

La cantidad total de compuesto alargador de la cadena con hidrógenos activos empleada, si se usa, (además de agua) debería ser tal que la relación de hidrógenos activos en el alargador de la cadena a grupos isocianato en el prepolímero de poliuretano esté preferiblemente en el intervalo de 0,1:1 a 2,0:1, más preferiblemente 0,80:1 a 1,7:1.

Se pueden utilizar tensioactivos y/o cizallamiento elevado, en cualquier orden, para cualquier ayuda en la dispersión del prepolímero terminado en isocianato o del poliuretano (A) en agua (incluso si es autodispersable). Los tensioactivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, tensioactivos aniónicos, catiónicos y/o no iónicos convencionales, tales como sales de Na, K y NH₄ de dialquilsulfosuccinatos, sales de Na, K y NH₄ de aceites sulfatados, sales de Na, K y NH₄ de ácidos alquilsulfónicos, sales de Na, K y NH₄ de alquilsulfatos, sales de metales alcalinos de ácidos sulfónicos; alcoholes grasos, ácidos grasos etoxilados y/o aminas grasas, y sales de Na, K y NH₄ de ácidos grasos tales como estearato de Na y oleato de Na. Otros tensioactivos aniónicos incluyen grupos alquilo o (alc)arilo enlazados a grupos ácido sulfónico, grupos semiésteres de ácido sulfúrico (enlazados a su vez a grupos poliglicoléter), grupos ácido fosfónico, análogos de ácido fosfórico y fosfatos o grupos ácido carboxílico. Los tensioactivos catiónicos incluyen grupos alquilo o (alc)arilo enlazados a grupos sal de amonio cuaternario. Los tensioactivos no iónicos incluyen compuestos de poliglicoléter y compuestos de polióxido de etileno. La cantidad de tensioactivo usada es preferiblemente 0 a 15% en peso, más preferiblemente 0 a 8% en peso, todavía más preferiblemente 0 a 5% en peso, especialmente 0,1 a 3% en peso, y lo más especialmente 0,3 a 2% en peso, basado en el peso del poliuretano (A).

El componente (B) curable por radiación tiene funcionalidad de enlace etilénicamente insaturado capaz de reticulación, que es susceptible a iniciación mediante radiación. Se prefiere especialmente que esta radiación sea radiación UV. La reticulación iniciada mediante radiación se puede llevar a cabo con o sin fotoiniciador añadido. Preferiblemente, el componente (B) curable por radiación posee uno, preferiblemente dos o más enlaces etilénicamente insaturados polimerizables mediante radiación que son capaces de reticulación.

Se puede emplear una amplia variedad de componentes (B) curables por radiación. Los ejemplos típicos incluyen, pero no se limitan a, (met)acrilatos epoxídicos; (met)acrilatos de uretano; monómeros de (met)acrilato multifuncionales; dispersiones de uretano curables por UV y aductos de amina-(met)acrilato.

Los (met)acrilatos epoxídicos son productos formados mediante la reacción de ácido (met)acrílico con un componente epoxi(glicidil) funcional, por ejemplo resinas epoxídicas que contienen alifáticos y aromáticos, aceites epoxidados, polímeros acrílicos y polímeros injertados acrílicos en los que el componente acrílico contiene grupos epoxi colgantes. Algunos de los ácidos (met)acrílicos se pueden sustituir por otros ácidos, tanto etilénicamente insaturados como saturados, para impartir propiedades específicas, por ejemplo ácidos alifáticos, ácidos grasos y ácidos aromáticos. Estos productos se pueden preparar, como alternativa, mediante la reacción de un componente funcionalizado con ácido carboxílico (por ejemplo poliésteres y polímeros acrílicos) con un segundo componente que contiene tanto grupos epoxídicos como insaturación etilénica, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo.

Los (met)acrilatos de uretano son aquellos productos formados mediante la reacción de un componente que contiene isocianato con un componente que contiene hidroxilo. Al menos uno de estos componentes debe contener insaturación etilénica. Los ejemplos de componentes funcionalizados con isocianato son diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, polímeros acrílicos funcionalizados con isocianato y poliuretanos, productos de reacción de componentes funcionalizados con hidroxilo (por ejemplo, polietilenglicol, polipropilenglicol, y alcoholes alifáticos di-, tri- y etc.-hidroxilados (por ejemplo, glicerol y trimetilolpropano) y sus análogos etoxilados, propoxilados y de policaprolactona) con di-, tri- y etc.-isocianatos (por ejemplo, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y diisocianato de tolueno). Los ejemplos de componentes etilénicamente insaturados que contienen hidroxilo son (met)acrilato de hidroxietilo y sus análogos etoxilados, propoxilados y de policaprolactona, así como poliéster polioles (met)acrilados y poliéter polioles (met)acrilados.

Los (met)acrilatos de uretano preferidos tienen un peso molecular medio numérico en el intervalo medio de 300 a 60.000, más preferiblemente 400 a 25.000 g/mol, y lo más preferible 500 a 15.000 g/mol, según se determina mediante cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como patrón y tetrahidrofurano como eluyente.

Los monómeros de (met)acrilato multifuncionales son, por ejemplo, ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes di- y trihidroxilados (por ejemplo, polietilenglicol, polipropilenglicol, dioles alifáticos, neopentilglicol, bisfenol A etoxilado, trimetilolpropano, pentaeritritol, glicerol, di-trimetilolpropano, poliésteres funcionalizados con hidroxilo, dipentaeritritol, y los análogos etoxilados, propoxilados y de policaprolactona de todos los anteriores.

5 Los aductos de amina-(met)acrilato son aquellos productos preparados mediante la "adición de tipo Michael" parcial de aminas primarias y secundarias a insaturación etilénica, es decir, el doble enlace de compuestos que contienen (met)acrilato. De particular interés aquí son los monómeros de (met)acrilato multifuncionales como se mencionan anteriormente. Los ejemplos de aductos de amina-acrilato son triacrilato de trimetilolpropano modificado con dietilamina, y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado modificado con etanolamina.

10 Todos los ejemplos enumerados anteriormente de componente (B) curable por radiación pueden incorporar componentes hidrófilos específicos para facilitar que se disuelvan, emulsionen o dispersen en la composición acuosa de la invención. Los ejemplos son aminas secundarias, ácido fosfórico, ácidos alcanóicos hidroxílicos y anhídridos (por ejemplo, anhídrido succínico, anhídrido ftálico y anhídrido tetrahidroftálico). Entonces se neutralizan las aminas terciarias resultantes y los grupos ácido carboxílico colgantes. Otro grupo hidrófilo de particular interés son los grupos óxido de etileno y/o polióxido de etileno. La cantidad total de óxido de etileno presente en el material multifuncional es preferiblemente < 80% en peso, más preferiblemente < 50% en peso, y lo más preferible < 35% en peso, basado en el peso molecular de componente (B) curable por radiación.

Preferiblemente, el componente (B) curable por radiación son (met)acrilatos sustituidos y no sustituidos. Los ejemplos preferidos son los ésteres de ácido (met)acrílico con compuestos monohidroxilados y polihidroxilados tales como (met)acrilatos de etilo, butilo, hexilo, octilo, y decilo; di(met)acrilato de neopentilglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano (TMPTA), tri(met)acrilato y tetra(met)acrilato de pentaeritritol, (met)acrilatos de caprolactona, (met)acrilatos alcoxilados, (met)acrilatos de glicerol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 2,2-dimetil-3-hidroxipropionato de 2,2-dimetil-3-hidroxipropilo, (met)acrilato de isobornilo, di(met)acrilato de tripropilenglicol, (met)acrilatos de uretano, epóxidos (met)acrilados, y similares. Son especialmente adecuados (met)acrilatos tales como TMPTA, acrilato de pentaeritritol (PETA), diacrilato de 1,5-hexanodiol (HDDA) y diacrilato de neopentilglicol (NPGDA) que tienen un carácter hidrófobo.

Si el componente (B) curable por radiación es un diluyente reactivo que comprende componentes (B1) de bajo peso molecular (preferiblemente menor que 1000 g/mol), tales como acrilatos multifuncionales, epoxiacrilatos y uretanos acrilados, entonces la composición de la invención comprende preferiblemente de 1 a 30% en peso, más preferiblemente de 2 a 20% en peso, y lo más preferible de 3 a 15% en peso de componente (B1) curable por radiación, basado en el peso de (A) + (B1) + (C).

Si el componente (B) curable por radiación es un componente (B2) de peso molecular elevado (preferiblemente mayor que 1000 g/mol), tal como dispersiones poliuretánicas curables por UV (por ejemplo NeoRad R440, disponible de DSM NeoResins BV), entonces la composición de la invención comprende preferiblemente de 10 a 90% en peso, más preferiblemente de 25 a 90% en peso, y lo más preferible de 60 a 85% en peso de componente (B2) curable por radiación, basado en el peso de (A) + (B2) + (C).

Está disponible un intervalo de espesantes para composiciones de revestimiento acuosas, incluyendo espesantes asociativos.

Los espesantes asociativos aquí mejoran la estabilidad durante el almacenamiento al incrementar la viscosidad de la composición. Los ejemplos de espesantes asociativos incluyen polímeros solubles en agua, en particular polímeros solubles en agua modificados hidrófobos tales como copolímeros de bloques de óxido de etileno y uretano modificados hidrófobamente (HEUR), que proporcionan estabilización y modifican la reología al actuar como un espesante, y emulsiones solubles en álcali modificadas hidrófobamente (HASE).

Los HEUR's tienden a ser principalmente no iónicos, y las HASE's tienden a tener naturaleza aniónica. Preferiblemente, un copolímero de bloques de óxido de etileno y uretano modificado hidrófobamente se usa con una secuencia de al menos 5 grupos óxido de etileno, preferiblemente 10, lo más preferible 20.

Los revestimientos y las propiedades reológicas se repasan en Organic Coatings, Science and Technology, Vol. 2, Capítulos 19 y 35, Z.W Wicks, F.N. Jones, S.P Pappas, John Wiley & Sons ISBN 0-471-59893-3(v 2).

La composición de la invención comprende preferiblemente de 0,5 a 8% en peso, y más preferiblemente de 1,0 a 5% en peso de espesante asociativo (C), basado en el peso de (A) + (B) + (C).

En una realización adicional de la presente invención, si se emplea un diluyente reactivo, en particular cuando el diluyente reactivo comprende monómeros olefinicamente insaturados (también conocidos como monómeros vinílicos), éstos se pueden polimerizar in situ para preparar un polímero vinílico.

Los monómeros vinílicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido (met)acrílico, ácido fumárico, ácido itacónico, 1,3-butadieno, isopreno, estireno, α -metilestireno, divinilbenceno, indeno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo,

laurato de vinilo, ésteres vinílicos de ácido versático, compuestos vinílicos heterocíclicos, ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos monoolefinicamente insaturados (tales como maleato de di-n-butilo y fumarato de di-n-butilo) y, en particular, ésteres de ácido (met)acrílico de fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$ en la que R^1 es H o metilo y R^2 es alquilo o cicloalquilo opcionalmente sustituido de 1 a 20 átomos de carbono (más preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono), cuyos ejemplos son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-propilo, y (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y (met)acrilato de 4-hidroxibutilo.

Preferiblemente, el diluyente reactivo comprende monómeros vinílicos seleccionados de al menos un miembro del grupo que contiene ácidos vinílicos libres, ésteres de ácido (met)acrílico, (met)acrilatos de hidroxialquilo, y estireno.

Todos los monómeros vinílicos pueden estar presentes al comienzo de la preparación del prepolímero terminado en isocianato, o algunos o todos los monómeros vinílicos se pueden añadir durante el transcurso de la preparación.

Preferiblemente, los monómeros vinílicos no se polimerizan hasta después de que se haya llevado a cabo cualquier alargamiento opcional de la cadena.

La polimerización de cualquier monómero vinílico requerirá el uso de un iniciador que produzca radicales libres, para iniciar la polimerización vinílica. Los iniciadores adecuados que producen radicales libres incluyen peróxidos inorgánicos tales como persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoílo, hidroperóxidos de alquilo tales como hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno; peróxidos de dialquilo tales como peróxido de di-t-butilo; peroxiésteres tales como perbenzoato de t-butilo y similares; también se pueden usar mezclas. Los peroxicompuestos se usan en algunos casos ventajosamente en combinación con agentes reductores adecuados (sistemas rédox), tales como ácido isoascórbico. También se pueden usar azocompuestos tales como azobisisobutironitrilo. También se pueden emplear de forma útil compuestos metálicos tales como Fe.EDTA (EDTA es ácido etilendiaminotetraacético) como parte del sistema iniciador rédox. La cantidad de iniciador o sistema iniciador a usar es convencional, por ejemplo en el intervalo de 0,05 a 6% en peso basado en el peso de monómero vinílico usado.

Tal polimerización vinílica acuosa normalmente necesitaría ser llevada a cabo en presencia de un material estabilizante y/o dispersante externo, tal como los tensioactivos explicados anteriormente, y la cantidad usada es habitualmente 0,1 a 5% en peso basado en el monómero vinílico total usado.

La temperatura de transición vítrea teórica, calculada usando la ecuación de Fox, del polímero vinílico resultante puede variar dentro de un amplio intervalo, siendo un intervalo preferido de -50 a 120°C, preferiblemente de -20 a 80°C.

Tras la polimerización, el contenido de monómero vinílico libre en la composición acuosa de la invención es preferiblemente menor que 500 ppm, más preferiblemente menor que 300 ppm, y más preferiblemente menor que 100 ppm.

Si se usa un diluyente reactivo que comprende monómeros vinílicos, la relación de polímero vinílico resultante a poliuretano (A) está preferiblemente en una relación en peso en el intervalo de 10:90 a 90:10, más preferiblemente 10:90 a 60:40, y lo más preferible 15:85 a 50:50.

En otra realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar la composición de revestimiento acuosa, que comprende las siguientes etapas:

- a) hacer reaccionar los componentes (i) a (vi) para formar un poliuretano (A);
- b) formar una dispersión acuosa del poliuretano (A) en agua;
- c) neutralizar opcionalmente el poliuretano (A);
- d) añadir al menos un componente (B) curable por radiación;
- e) añadir al menos un espesante asociativo;
- f) añadir opcionalmente un iniciador de la radiación;
- g) añadir opcionalmente monómero vinílico;

en el que las etapas b), c), d), e), f) y g) pueden estar en cualquier orden.

La composición acuosa de la presente invención tiene típicamente un contenido de sólidos de alrededor de 20 a 60% en peso, más preferiblemente de 25 a 55% en peso.

La composición acuosa de la presente invención puede contener otros ingredientes convencionales, incluyendo

disolventes orgánicos coalescentes, pigmentos, tintes, emulsionantes, tensioactivos, espesantes, estabilizantes térmicos, agentes niveladores, agentes contra la formación de cráteres, cargas, inhibidores de la sedimentación, absorbentes de UV, antioxidantes, y similares, introducidos en cualquier etapa del procedimiento de preparación o subsiguientemente. Por ejemplo, es posible incluir una cantidad de óxido de antimonio en las dispersiones para potenciar las propiedades piroretardantes.

Típicamente, un agente opacificante, cuando se añade a 5% en peso del poliuretano (A), reduce el brillo a 80° en $\geq 30\%$. Preferiblemente, la composición acuosa de la invención contiene $< 5\%$ en peso de agente opacificante, más preferiblemente $\leq 4,5\%$, lo más preferible $\leq 4\%$, especialmente $\leq 2\%$, más especialmente $\leq 1\%$, y lo más especialmente contiene en el intervalo de 0 a 0,5% en peso de agente opacificante por peso de poliuretano (A).

La composición de revestimiento acuosa de la presente invención es particularmente útil como composición de revestimiento o para proporcionar el componente principal de composiciones de revestimiento (por ejemplo, composiciones de revestimiento protectoras o decorativas), para cuyo fin se pueden diluir adicionalmente con agua y/o disolventes orgánicos, o se pueden suministrar en forma más concentrada mediante evaporación de agua y/o componentes orgánicos del medio líquido. Como composiciones de revestimiento, se pueden aplicar a una variedad de sustratos, incluyendo madera, cartón, metal, piedra, hormigón, vidrio, tela, cuero, papel, plástico, espuma, y similar, mediante métodos convencionales incluyendo cepillado, inmersión, revestimiento por flujo, pulverización, y similar. Sin embargo, son particularmente útiles para proporcionar revestimientos sobre sustratos de madera y de cartón. El medio líquido acuoso que comprende habitualmente agua y cualquier codisolvente se elimina mediante secado natural o acelerado (por calor) para formar un revestimiento.

Se proporciona además según la presente invención un revestimiento obtenido a partir de una composición acuosa según la presente invención.

También se proporciona un sustrato revestido que tiene un revestimiento que comprende una composición de revestimiento acuosa según la presente invención; y un método para revestir un sustrato usando una composición de revestimiento acuosa según la presente invención, que comprende a) aplicar la composición de revestimiento acuosa al sustrato y b) eliminar el agua y cualquier codisolvente.

La presente invención se ilustra ahora mediante referencia al siguiente ejemplo. Excepto que se especifique de otro modo, todas las partes, porcentajes y relaciones están en una base en peso.

Materiales usados:

NeoRez R1000 = dispersión de poliuretano alifático,

índice de acidez en el intervalo de 4 a 12 mg de KOH/g

contiene 1 a 5% en peso de espesante asociativo

Mw en el intervalo de 5000 a 25000 g/mol

viscosidad 195 mPa·s, 32% de sólidos

disponible de DSM NeoResins BV

NeoRad R440 = dispersión de poliuretano alifático curable por UV,

viscosidad 120 mPa·s, 40% de sólidos

disponible de DSM NeoResins BV

TMPTA etoxilado = triacrilato de trimetilolpropano etoxilado curable por radiación UV que contiene 3 grupos etoxi, Mw 428 g/mol

IPDI = diisocianato de isoforona

DMPA = ácido dimetilolpropiónico

DC1248 fluid = polihidroxil polidimetilsiloxano polioliol de Dow Corning

polyTHF 2000 = politetrahidrofurano Mw 2000 g/mol

Desmodur N3200 = biuret de diisocianato de hexano, de Bayer

TEA = trietilamina

Nopco DSX 1514 = espesante asociativo de Henkel

Disponil AFX 3070 = tensioactivo de Cognis

Tegofoamex 805 = desespumante de Tego

Ejemplos

5 Se prepararon los siguientes ejemplos, y se obtuvieron y ensayaron los revestimientos. Las composiciones de los ejemplos y los resultados son como se muestran en las tablas más abajo.

Curado por UV:

Los ejemplos que se curaron por UV se curaron de la siguiente manera:

	Grosor de la capa de revestimiento	: 120 µm húmeda en Leneta
10	Curado por UV	: 400 mJ/cm ³ , 240 nm/80 vatios después de 2 minutos evaporación instantánea a 120°C
	Fotoiniciador	: 3% en peso de Esacure KIP100F/IPA (2:5) en composición total

Medidas del brillo

Medidor del brillo BYK Gardner micro-TRI-gloss 20-60-85 según ASTM D523-89.

Dureza de König

15 La dureza de König, como se usa aquí, es una medida estándar de dureza, siendo una determinación de cómo las propiedades viscoelásticas de una película formada a partir de la dispersión ralentizan un movimiento de balanceo que deforma la superficie de la película, y se mide según DIN 53157 usando el aparato medidor de dureza Erichsen.

Resistencias químicas:

20 Se colocaron en las películas gotas de los diversos líquidos de ensayo (agua, etanol al 50% en agua, café y "Cif", un detergente holandés usado habitualmente), y se cubrieron con un vidrio de reloj. Los líquidos se eliminaron después de 1 hora a temperatura ambiente, y el daño al revestimiento se evaluó inmediatamente y después de cuatro horas de recuperación. 0 significa que el revestimiento se disolvió, 5 significa que el revestimiento no se ve afectado en absoluto.

Resistencia a MEK o a etanol

25 Se llevaron a cabo ensayos de frotamiento con MEK (metil etil cetona) o con etanol (siendo una medida de la resistencia del revestimiento al disolvente) sobre placas de vidrio revestidas usando lana de algodón empapada con el disolvente, que se frotó sobre la superficie del revestimiento, dándose el número de frotamientos antes del fallo.

Los resultados de los ensayos se muestran en las Tablas 2, 3, 5, 6, 8 y 9 más abajo.

Ejemplos 1, 2 (dispersión curable por UV) y ejemplo comparativo 1

30 Tabla 1:

	NeoRez R-1000 (gramos)	TMPTA etoxilado (gramos)	NeoRad R-440 (gramos)	Curado por UV	C=C mol/g
Ejemplo comparativo 1	100	0	0	No	0
Ejemplo 1	90,9	9,1	0	Sí	0,64
Ejemplo 2	55,6	0	44,4	Sí	0,58

Tabla 2:

	Brillo		KH	MEK
	60°	85°	(s)	frotamientos
Ejemplo comparativo 1	1,4	51,1	49	10
Ejemplo 1	4,4	36,7	42	81
Ejemplo 2	0,6	22,6	70	100

Table 3:

	Resistencias a las manchas					
	Agua	Etanol/agua	Cif	Café	Té	Total
Ejemplo comparativo 1	4	2	4	2	2	14
Ejemplo 1	5	4	4	2	3	18
Ejemplo 2	4	4	4	3	4	19

Ejemplo comparativo 3 y ejemplo 4 (dispersión curable por UV)

5 Un matraz de 2000 cm³, equipado con un termómetro y un agitador de cabeza, se cargó con IPDI (110,78 g) 9,0, DMPA (9,0 g), DC1248 (27,0 g), poly HTF 2000 (351,0 g), 2,6-di-terc-butil-4-metil fenol (0,23 g), TMPTA etoxilado (48,0 g) y 0,1 octoato de estaño (0,1 g), y se calentó lentamente hasta 85°C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Subsiguientemente, se añadió Desmodur N3200 (54,0 g), y el % de NCO medido del prepolímero terminado en isocianato resultante fue 5,39%.

10 Una dispersión del prepolímero terminado en isocianato resultante se obtuvo alimentando este prepolímero (424,25 g), neutralizado con TEA (4,8 g), a agua (862,5 g) que contiene Nopco DSX 1514 (33,9 g), Disponil AFX 3070 (9,1 g), Tegofoamex 805 (4,2 g). Después de que el prepolímero se alimentó a la fase acuosa, se añadió hidrazina (49,35 g, 15,2% en peso).

El contenido final de sólidos de la dispersión de poliuretano curable por UV resultante (ejemplo comparativo 3) fue 32%, la viscosidad de Brookfield fue 412 mPa·s, el índice de acidez fue 6 mg de KOH/g, y el pH fue 7,3.

Ejemplo 4

El ejemplo 4 se preparó añadiendo NeoRad R-440 a la dispersión del ejemplo comparativo 3 (véase la tabla 4 más abajo). El ejemplo 4 se curó mediante UV en películas húmedas de 120 µm, tiempo de evaporación instantánea 10 minutos a 60°C.

Tabla 4

	Ejemplo 3 (gramos)	NeoRad R-440 (gramos)	Curado por UV	C=C mol/g
Ejemplo comparativo 3	100	0	No	0,18
Ejemplo 4	80	20	Sí	0,25

Table 5:

	Brillo		KH	MEK	Etanol
	60°	85°	(s)	frotamientos	frotamientos
Ejemplo comparativo 3	0,8	12,8	31	7	7
Ejemplo 4	3	7,8	45	101	131

Table 6:

	Resistencias a las manchas					
	Agua	Etanol/agua	Cif	Café	Té	Total
Ejemplo comparativo 3	3	0	3	2	2	10
Ejemplo 4	3	4	4	3	4	18

Ejemplo 5: Dispersión de poliuretano curable por UV

Un matraz de 2000 cm³, equipado con un termómetro y un agitador de cabeza, se cargó con IPDI (124,4 g), DMPA (9,0 g), DC1248 (27,0 g), polyHTF 2000 (312,7 g), diepoxi diacrilato de bisfenol A (24,9 g), TMPTA etoxilado (48,1 g) y octoato de estaño (0,1 g), y se calentó lentamente hasta 85°C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Subsiguientemente, se añadió Desmodur N3200 (54,0 g), y el % de NCO medido del prepolímero terminado en isocianato resultante fue 5,70%.

Una dispersión del prepolímero terminado en isocianato resultante se obtuvo alimentando este prepolímero (424,25 g), neutralizado con TEA (3,85 g), a agua (863,4 g) que contiene Nopco DSX 1514 (33,9 g), Disponil AFX 3070 (9,1 g), Tegofoamex 805 (4,2 g). Después de que el prepolímero se alimentó a la fase acuosa, se añadió hidrazina (51,52 g, 15,2% en peso).

El contenido final de sólidos de la dispersión de poliuretano curable por UV resultante fue 32%, la viscosidad de Brookfield fue 457 mPa·s, el índice de acidez fue 6 mg de KOH/g, y el pH fue 7,1.

Ejemplo 5

El ejemplo 5 se preparó añadiendo NeoRad R-440 a la dispersión (véase la tabla 7 a continuación).

Tabla 7:

	Ejemplo 5 (gramos)	NeoRad R-440 (gramos)	Curado por UV	C=C mol/g
Ejemplo 5	70	30	Sí	0,32

Tabla 8:

	Brillo		KH	MEK	Etanol
	60°	85°	(s)	Frotamientos	Frotamientos
Ejemplo 5	0,6	1,4	46	200	93

Tabla 9:

	Resistencias a las manchas					
	Agua	Etanol/agua	Cif	Café	Té	Total
Ejemplo 5	3	4	4	3	4	18

Medidas del tamaño de partículas

Se usó un Mastersizer 2000 de Malvern, que mide el tamaño de partículas y la distribución de tamaños de partículas mediante difracción por láser, para medir el tamaño de partículas de la composición completa, es decir, (A) + (B) + (C), y los resultados se muestran en la Tabla 10 más abajo.

La técnica de difracción por láser se basa en el principio de que las partículas que pasan a través de un haz de láser dispersarán la luz en un ángulo que está directamente relacionado con su tamaño. La intensidad de dispersión observada también depende de los tamaños de partículas. Las partículas grandes dispersan la luz a ángulos estrechos con intensidad elevada, mientras que las partículas pequeñas dispersan la luz a ángulos más amplios pero con baja intensidad.

Tabla 10

	Tamaño de partículas X (μm)		
	D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)
Ejemplo comparativo 1	1,605	3,122	7,671
Ejemplo 1	1,633	3,094	6,621

	Tamaño de partículas X (μm)		
	D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)
Ejemplo 2	1,541	2,954	6,642
Ejemplo 4	1,304	9,108	19,094
Ejemplo 5	1,598	9,553	22,215
D(0,1) = el primer 10% de la distribución de tamaños de partículas tiene un tamaño medio de partículas < X D(0,5) = el primer 50% de la distribución de tamaños de partículas tiene un tamaño medio de partículas < X D(0,9) = el primer 90% de la distribución de tamaños de partículas tiene un tamaño medio de partículas < X			

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento acuosa curable por radiación que tiene un brillo a 85° de ≤ 60 al curarla, que comprende:

(A) 10 a 99% en peso de un poliuretano obtenido mediante la reacción de componentes que comprenden:

- 5 (i) 5 a 65% en peso de al menos un poliisocianato orgánico;
- (ii) 0,1 a 6% en peso de al menos un componente reactivo con isocianato que contiene grupos dispersantes en el agua iónicos o potencialmente iónicos, que tiene un peso molecular en el intervalo de 100 hasta 500 g/mol;
- 10 (iii) 0 a 30% en peso de al menos un componente reactivo con isocianato que contiene grupos dispersantes en agua y que tiene un peso molecular en el intervalo de 500 a 6000 g/mol;
- (iv) 0 a 80% en peso de al menos un componente reactivo con isocianato que contiene grupos funcionales curables por radiación y que tiene un peso molecular en el intervalo de 70 a 6000 g/mol;
- (v) 0 a 50% en peso de al menos un componente no comprendido por (i), (ii), (iii), (iv) o (vi);
- (vi) 0 a 50% en peso de al menos un compuesto alargador de la cadena con hidrógenos activos;
- 15 en el que (i), (ii), (iii), (iv) (v) y (vi) suman hasta 100% en peso; y
- en el que la relación NCO:OH está en el intervalo de 0,4:1,0 a 10,0:1,0;
- (B) 1 a 90% en peso de un componente curable por radiación;
- (C) 0,1 a 10% en peso de un espesante asociativo;
- en el que (A) + (B) + (C) suman hasta 100% en peso;
- 20 en el que al menos 80% en peso de (A) + (B) + (C) tiene un tamaño de partículas mayor que 500 nm; y en el que la concentración de enlaces C=C de la composición es 0,2 a 5,0 mmoles por g de (A) + (B) + (C).

2. Una composición de revestimiento acuosa según la reivindicación 1, que contiene < 5% en peso de agente opacificante por peso del poliuretano (A).

25 3. Una composición de revestimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de revestimiento acuosa es curable mediante radiación por UV.

4. Una composición de revestimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el brillo a 60° de la composición de revestimiento acuosa al curarla es ≤ 40 .

5. Una composición de revestimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que al menos 85% en peso de (A) + (B) + (C) tiene un tamaño de partículas mayor que 500 nm y menor que 25000 nm.

30 6. Una composición de revestimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tamaño medio de partículas (D[0,1]) de (A) + (B) + (C) es mayor que 500 nm y menor que 90000 nm.

7. Una composición de revestimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el poliuretano (A) comprende 0,5 a 3,0% en peso de componente (ii) neutralizado.

35 8. Una composición de revestimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (B) curable por radiación se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilatos epoxídicos; (met)acrilatos de uretano; monómeros de (met)acrilato multifuncionales; dispersiones de uretano curables por UV, aductos de amina-(met)acrilato, y mezclas de los mismos.

9. Una composición de revestimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende 1 a 30% en peso de un componente (B1) curable por radiación de bajo peso molecular.

40 10. Una composición de revestimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la composición comprende 10 a 90% en peso de un componente (B2) curable por radiación de bajo peso molecular.

11. Una composición de revestimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (C) de los espesantes asociativos se selecciona del grupo que consiste en polímeros solubles en agua modificados hidrófobos, emulsiones solubles en álcalis modificadas hidrófobamente, y mezclas de los mismos.

45 12. Una composición de revestimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que

comprende adicionalmente un polímero vinílico.

13. Una composición de revestimiento acuosa según la reivindicación 12, en la que la relación del polímero vinílico a poliuretano (A) está en el intervalo de 10:90 a 90:10.

5 14. Un procedimiento para preparar una composición de revestimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las siguientes etapas:

a) hacer reaccionar los componentes (i) a (vi) para formar un poliuretano (A);

b) formar una dispersión acuosa del poliuretano (A) en agua;

c) neutralizar opcionalmente el poliuretano (A);

d) añadir al menos un componente (B) curable por radiación;

10 e) añadir al menos un espesante asociativo;

f) añadir opcionalmente un iniciador de la radiación;

g) añadir opcionalmente monómero vinílico;

en el que las etapas b), c), d), e), f) y g) pueden estar en cualquier orden.

15 15. Un revestimiento obtenido a partir de una composición de revestimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.