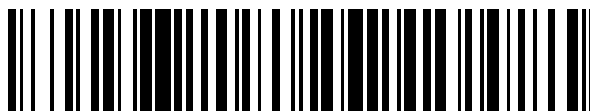


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 133**

51 Int. Cl.:

C08J 3/09 (2006.01)
C08L 91/06 (2006.01)
C09D 4/06 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01)
C09D 11/00 (2014.01)
C08F 255/02 (2006.01)
C08F 289/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.1998 E 98937206 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 1002005**

54 Título: **Composiciones curables por radiación ultravioleta**

30 Prioridad:

06.08.1997 US 906707

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

17.06.2015

73 Titular/es:

**SHAMROCK TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)
FOOT OF PACIFIC STREET
NEWARK, NEW JERSEY 07114, US**

72 Inventor/es:

**OLIVERI, MICHAEL R.;
SUI, MANSHI y
COFFEY, JOSEPH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 538 133 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

Composiciones curables por radiación ultravioleta

Antecedentes de la invención

5 Las composiciones curables por radiación ultravioleta (UV) se usan como barnices de impresión, tintas, adhesivos para laminados, y en la producción de revestimientos, barnices y pinturas para la protección y decoración de una variedad de sustratos. Las composiciones curables por radiación ultravioleta (UV) ofrecen ventajas significativas sobre las composiciones curables por calor típicas. Por ejemplo, las composiciones curables por calor contienen disolventes, y por lo tanto la formación de películas por secado da como resultado la contaminación del medio ambiente. En contraposición, las composiciones curables por radiación ultravioleta (UV) contienen un monómero reactivo en lugar del disolvente. La polimerización de la composición da como resultado la formación de una película reticulada sobre el sustrato, y por lo tanto los problemas de emisiones se eliminan con las composiciones curables por radiación ultravioleta (UV).

15 Las composiciones curables por UV también tienen ciertas desventajas. Las composiciones contienen generalmente un vehículo monomérico reactivo líquido, iniciadores de radicales libres para iniciar la reticulación de la composición tras la irradiación UV, y aditivos adecuados para la aplicación técnica destinada de la composición. Los aditivos se dispersan típicamente en el vehículo monomérico líquido moliendo los aditivos en un polvo fino y mezclando el polvo en el monómero. Este procedimiento está relacionado con numerosos problemas, entre los que se incluye el riesgo de inhalación implicado en la manipulación del polvo seco finamente molido. Además, las dispersiones que resultan de este procedimiento no son uniformes debido a la incompatibilidad de los aditivos con el monómero. La naturaleza no uniforme de la dispersión puede requerir el uso de tensioactivos, que a su vez resulta en problemas de formación de espuma. En particular, la formación de espuma provoca agujeros en el revestimiento curado final.

25 Una desventaja adicional del procedimiento típico para preparar composiciones curables por UV es la falta de estabilidad de las dispersiones resultantes. Los sólidos en suspensión pueden desprenderse del monómero líquido después de sólo uno o dos días. Para reducir esta tendencia, las dispersiones se formulan a menudo con mayor viscosidad, pero las dispersiones con mayor viscosidad tienen menos capacidad de fluidez cuando se incorporan en los revestimientos. Otra desventaja más de las dispersiones típicas es una reducción del brillo y transparencia en las superficies acabadas que incorporan las dispersiones para aplicaciones de revestimiento transparente.

30 Por consiguiente, existe la necesidad en la técnica de procedimientos mejorados para la producción de composiciones curables por UV. La presente invención proporciona, entre otras cosas, un procedimiento para producir composiciones curables por UV que evita los problemas relacionados con tensioactivos y polvos finos secos, y produce un producto fino, uniforme y estable.

35 Los inventores tienen conocimiento de la patente de Estados Unidos US 4.218.294 (Design Cote Corporation) que describe revestimientos de liberación provistos de la inclusión, en un monómero o prepolímero líquido polimerizable por radiación electromagnética o ionizante, de un material ceroso de compatibilidad limitada en el mismo. Tras la aplicación de una película de dicho material por colada, revestimiento o impresión, una capa delgada del material ceroso migra a la superficie para proporcionar, después del curado, las propiedades de liberación deseadas. La capa fina de la superficie del material ceroso tiende a excluir el oxígeno de la película para permitir el curado radiante en aire. Preferiblemente, el líquido polimerizable comprende monómeros de acrilato con o sin prepolímeros insaturados co-polimerizables con el mismo disueltos en el mismo. Se describen prepolímeros nuevos especialmente útiles para proporcionar películas de liberación y otros revestimientos curables por radiación, incluyendo el producto de reacción de poliamidas, que contiene grupos amina primarios y secundarios con ácidos carboxílicos polibásicos insaturados y productos de reacción particulares de trioles poliéter con diisocianato de tolueno, modificados con monómeros insaturados. También se describe la inclusión en el líquido polimerizable de un polímero lineal sustancialmente disperso en forma de agente de refuerzo y de control de la contracción.

45 La publicación de patente japonesa JP 59116495 (Mitsubishi Rayon Co.) divulga una composición que contiene cera de Fischer-Tropsch al 0,1% - 5 % en peso (peso molecular promedio menos de 1000, tamaño máximo de partícula de 0,1 μm a 10 μm , punto de fusión de 100° - 120°) y cuando se curan con irradiación por UV o con un haz de electrones, tiene propiedades excelentes de nivelación, antibloqueo, deslizamiento y estampado en caliente.

La publicación de patente japonesa JP 63057678 (A) (Toyo Ink Mfg Co.) busca obtener una tinta litográfica que reacciona y cura por irradiación con radiación actínica y tiene una excelente resistencia a la frotación, resistencia al rayado, y adhesividad a una cinta adhesiva, mediante el uso, en forma de sus constituyentes, de un compuesto que tiene dobles enlaces etilénicamente insaturados, un iniciador de fotopolimerización, y una cera.

La publicación de patente japonesa JP 63280782 (A) (Toray Industries) busca obtener una composición de tinta curable por radiación ultravioleta, que contiene una resina modificada y un disolvente con base de petróleo específicos, que tiene una excelente resistencia a la grasa en impresión litográfica sin agua y es capaz de evitar el enrollado, arrancado, etc., de la sustancia imprimida sobre un tambor de cobertura. La composición de resina modificada se prepara mediante la extensión de la cadena molecular de una resina fotoendurecida con un compuesto amina (por ejemplo etilamina) que contiene átomos de hidrógeno activos.

Sumario de la invención

Las características esenciales y opcionales de la presente invención se exponen en las reivindicaciones principales y secundarias adjuntas respectivamente.

Las realizaciones de la presente invención proporcionan un procedimiento para preparar una composición curable por radiación UV que comprende: la mezcla de al menos una cera, al menos un compuesto polimerizable por radiación, y al menos un inhibidor de polimerización; la disolución de la cera en el compuesto polimerizable por radiación mediante calentamiento para proporcionar una mezcla de compuesto polimerizable por radiación, cera e inhibidor; enfriamiento de dicha mezcla mediante el bombeo de la mezcla a través de un intercambiador de calor de superficie raspada para proporcionar una dispersión de la cera en el compuesto polimerizable por radiación; y micronización de la dispersión para proporcionar una composición de curado por UV.

Las realizaciones de la presente invención proporcionan además composiciones curables por UV que comprenden una dispersión de partículas de cera en al menos un compuesto polimerizable por radiación y al menos un inhibidor de polimerización. En una realización preferida, las partículas de cera tienen un tamaño de partícula inferior a diez μm .

Otra realización de la presente invención proporciona un procedimiento para recubrir un sustrato que comprende la adición de una composición curable por UV a un revestimiento para proporcionar un revestimiento curable por UV, en el que la composición curable por UV comprende una dispersión de partículas de cera en al menos un compuesto polimerizable por radiación y al menos un inhibidor de polimerización; aplicación del revestimiento curable por radiación UV a un sustrato; y exposición del sustrato revestido a radiación ultravioleta durante un tiempo suficiente para formar un revestimiento curado.

La invención también proporciona un revestimiento, pintura, barniz o tinta que comprende una composición curable por UV en el que la composición comprende una dispersión de partículas de cera en un compuesto polimerizable por radiación y al menos un inhibidor de polimerización, y artículos fabricados formados usando los revestimientos, pinturas, barnices y tintas de la invención.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama esquemático de un procedimiento para la producción de composiciones curables por UV.

La Figura 2 proporciona una vista frontal y una vista lateral de un intercambiador de calor de superficie raspada.

La Figura 3 es un diagrama esquemático de un molino de medios vertical de flujo continuo.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición curable por radiación UV que comprende: mezclar al menos una cera, al menos un compuesto polimerizable por radiación, y al menos un inhibidor de polimerización; disolver la cera en el compuesto polimerizable por radiación por calentamiento para proporcionar una mezcla del compuesto polimerizable por radiación, la cera y el inhibidor; enfriar la mezcla por bombeo de la mezcla a través de un intercambiador de calor de superficie raspada para proporcionar una dispersión de la cera en el compuesto polimerizable por radiación; y micronizar la dispersión para proporcionar una composición curable por UV. La presente invención proporciona además composiciones curables por UV que se pueden obtener mediante dicho procedimiento que comprende una dispersión de partículas de cera en al menos un compuesto polimerizable por radiación y al menos un inhibidor de polimerización.

El procedimiento de la presente invención proporciona composiciones curables por UV en las que las ceras se dispersan en el compuesto polimerizable por radiación en un tamaño de partícula extremadamente fino, preferiblemente de menos de diez μm , y más preferiblemente de entre dos y ocho μm . Las composiciones tienen una textura muy suave y cremosa, son fluidas a pesar de su alta viscosidad, y muestran una buena estabilidad. Por ejemplo, la cera no se desprende de la suspensión incluso después de un período de aproximadamente dos meses.

Las ceras usadas en el procedimiento de la presente invención pueden ser ceras sintéticas o naturales. Las ceras sintéticas incluyen, por ejemplo, ceras polietileno (PE), PE oxidado, polipropileno, Fischer-Tropsch (FT), bis-estearamida de etileno (EBS), y erucamida. Las ceras naturales incluyen candelila, carnauba, montana, y ceras de petróleo tales como las parafinas y las ceras microcristalinas. Las ceras son bien conocidas y están disponibles en el mercado. Las ceras usadas para preparar las presentes composiciones no necesitan estar en forma de polvo fino, y pueden estar en forma de bloques, gránulos, perlas, escamas, o polvo grueso. Normalmente las perlas o gránulos varían en tamaño de 500 μm a 2 mm. La función de la cera en las composiciones presentes es proporcionar ciertas propiedades específicas al revestimiento acabado, tales como deslizamiento, resistencia a la abrasión, brillo y dureza. Los expertos habituales en la técnica pueden elegir una cera adecuada para impartir las propiedades deseadas, dependiendo del uso pensado de la composición. En una realización preferida de la presente invención, la cera es cera de carnauba, PE, PE oxidado, EBS o FT, o combinaciones de las mismas. Las combinaciones preferidas incluyen cera PE y EBS, y PE oxidado y FT.

Los compuestos polimerizables por radiación de la presente invención pueden ser monómeros u oligómeros reactivos. Los monómeros incluyen acrilatos mono-, di- y polifuncionales tales como monometacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol (TRPGDA), diacrilato de 1,6-hexanodiol, y diacrilato de trietilenglicol. Un monómero preferido es TRPGDA. Los oligómeros incluyen acrilatos y metacrilatos de resina epoxídica, acrilatos de uretano, acrilatos y metacrilatos de poliéster y metacrilatos, acrilatos y metacrilatos acrílicos, y resina epoxídica cicloalifática. El monómero u oligómero funciona como vehículo en las presentes composiciones y productos acabados. Si se usa un monómero en forma de vehículo, se puede añadir un oligómero para aumentar la viscosidad de la composición. En la aplicación final al sustrato, el monómero y oligómero funciona como medio de reticulación durante el curado. Los monómeros y oligómeros son bien conocidos en la técnica y están disponibles en el mercado.

Los inhibidores de polimerización usados en el procedimiento de la presente invención funcionan para evitar la reticulación prematura de los monómeros y oligómeros, por ejemplo durante el procesamiento y el transporte. Los inhibidores de la polimerización son bien conocidos por los expertos habituales en la técnica e incluyen, por ejemplo, quinonas tales como hidroquinona (HQ) y metil hidroquinona (MEHQ), cetonas aromáticas tales como benzofenona y fenil benzofenona, acetofenonas tales como 2,2-dietoxi acetofenona, 1-hidroxi ciclohexil acetofenona, y benzoinas tales como éteres de benzoína. Los inhibidores preferidos son HQ y MEHQ.

De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, la cera o ceras, el compuesto o compuestos polimerizables por radiación, y el inhibidor o inhibidores de la polimerización se mezclan en cantidades tales que la composición resultante contiene al menos el 5% en peso de la cera o ceras, al menos el 0,01% del inhibidor o inhibidores, y al menos el 49% de la compuesto polimerizable por radiación, que puede ser un monómero, oligómero o mezcla de los mismos. En una realización preferida, la composición contiene del 5% al 50% de cera, del 0,02% al 0,10% de inhibidor, y del 49,9% a 94,98% de compuesto polimerizable por radiación.

De acuerdo con el presente procedimiento, la cera, el compuesto polimerizable por radiación y el inhibidor se mezclan en un recipiente adecuado, por ejemplo un hervidor o un recipiente calentado. La mezcla se calienta hasta que la cera se disuelve en el compuesto polimerizable por radiación. Aquellos de expertos habituales en la técnica pueden determinar las temperaturas adecuadas para la disolución, dependiendo de la combinación de compuesto polimerizable por radiación / cera particular seleccionado. Por ejemplo, una temperatura de 77°C (170°F) a 132°C (270°F) puede ser necesaria para disolver las ceras tales como cera de carnauba, PE oxidado, EBS y FT en TRPGDA.

Para las ceras que no se disuelven fácilmente en el compuesto polimerizable por radiación, se puede añadir un componente adicional, o co-disolvente, para facilitar la disolución de la cera. Los co-disolventes típicos incluyen, por ejemplo, EBS y erucamida.

La mezcla se enfría a continuación, para proporcionar una dispersión de la cera en el compuesto polimerizable por radiación. El enfriamiento se consigue mediante el bombeo de la mezcla a través de un intercambiador de calor de película barrida, también conocido como un intercambiador de calor de superficie raspada. Los intercambiadores de calor de superficie raspada son bien conocidos por los expertos en la técnica y se pueden obtener en el mercado.

En la Figura 1 se muestra un diagrama esquemático de una realización preferida del procedimiento de la invención. En la Figura 2 se representan más vistas detalladas de un intercambiador de calor de superficie raspada típico. Como se muestra en la Figura 2, un intercambiador de calor de superficie raspada típico está constituido por un eje con paletas colocadas en el centro del tubo, o cámara de producto. La superficie exterior del tubo interior se enfría, por ejemplo, por una mezcla de agua-glicol. En el procedimiento de la presente invención, la mezcla calentada de la cera disuelta en el compuesto polimerizable por radiación se bombea a través del intercambiador de calor de superficie raspada. La mezcla fluye a través del espacio anular entre el tubo interior y el eje y se enfría

cuando entra en contacto con la superficie del tubo. El enfriamiento hace que la cera cristalice fuera de la solución, en la superficie interior del tubo, de la que se raspa por medio de las cuchillas giratorias en el eje. El enfriamiento y raspado proporcionan una dispersión de partículas de cera en el compuesto polimerizable por radiación, que se denomina en la presente memoria descriptiva como mezcla pre-molienda. La mezcla pre-molienda es una dispersión esencial muy viscosa, de las partículas de cera en el compuesto polimerizable por radiación. El tamaño de las partículas de cera en la mezcla pre-molienda depende de las condiciones de enfriamiento, la velocidad de flujo de la solución, y la separación anular y velocidad de rotación del eje. Los expertos en la técnica pueden ajustar estas condiciones con el fin de producir una mezcla pre-molienda que comprende partículas muy finas de cera, por ejemplo, de tamaño que varía de 3 a 10 μm . La consistencia de la mezcla pre-molienda puede variar de una viscosidad de 20.000 cp a 50 cp, y se puede ajustar por el experto en la técnica mediante el ajuste de las condiciones de salida. En una realización preferida, el material pre-molienda tiene una viscosidad de 10.000 cp a 100 cp. En estas viscosidades más bajas, la mezcla tiene más fluidez. La mezcla pre-molienda es estable a temperatura ambiente. La estabilidad a temperatura ambiente se define en la presente memoria descriptiva como que no presenta separación después de aproximadamente dos meses. Cualitativamente, la mezcla pre-molienda tiene una textura y sensación suave, cremosa.

La dispersión, o mezcla pre-molienda, se microniza a continuación, para proporcionar una composición curable por UV. La micronización da como resultado una reducción adicional en el tamaño de partículas de la cera, y se puede llevar a cabo por medio de procedimientos conocidos en la técnica. Por ejemplo, la micronización se puede llevar a cabo por medio del uso de un molino de medios. Los molinos de medios son bien conocidos en la industria de la pintura / revestimientos / cerámica, y comprenden un recipiente, medios de molienda, tales como bolas de cerámica, bolas de acero o cuentas de vidrio, y un medio de agitación. El recipiente puede estar en posición vertical (conocido como molino de arena o molino de atrición) o en posición horizontal (conocido como molino de bolas, JOHNS MILL, o MOLINEX MILL), y puede ser operado en modo continuo o discontinuo. El recipiente está típicamente lleno de los medios de molienda del 60% al 95%. La Figura 3 ilustra un molino de medios vertical, de flujo continuo típico.

El medio de pre-molienda se pone en el recipiente del molino de medios y se agita. La agitación hace que los medios de molienda impacten y choquen con las partículas de cera, produciendo así la micronización de las partículas de cera. La agitación se puede llevar a cabo rotando el propio recipiente, o rotando un eje dentro del recipiente estacionario en el que el eje tiene unido al mismo o bien discos (placas lisas, redondas) o bien pasadores (brazos cilíndricos cortos). Se requiere el enfriamiento de la cámara de molienda durante la operación del molino para asegurar que las partículas de cera no se disuelven y vuelven a la solución. La agitación da como resultado la micronización de la cera a un tamaño de partícula de menos de diez μm , y preferiblemente menos de ocho μm , y más preferiblemente de un μm a cinco μm . Los medios pre-molienda pueden pasar a través del molino de medios más de una vez para lograr el tamaño de partícula deseado.

La micronización da como resultado la producción de una composición curable por radiación UV que comprende una dispersión de partículas de cera en al menos un compuesto polimerizable por radiación. La composición resultante es más viscosa que la composición pre-molienda debido al área de superficie incrementada de la cera más fina. La composición tiene una textura cremosa, suave y permanece con fluidez.

La presente invención proporciona además composiciones curables por UV que se pueden obtener por el procedimiento anterior que comprende una dispersión de partículas de cera en al menos un compuesto polimerizable por radiación y al menos un inhibidor de polimerización. En una realización preferida, las partículas de cera tienen un tamaño de partícula de menos de diez μm , y preferiblemente menos de ocho μm , y más preferiblemente de un μm a cinco μm . Las composiciones tienen una textura muy suave y cremosa, tienen fluidez a pesar de alta viscosidad, y son estables a temperatura ambiente durante al menos dos meses.

La cera en las presentes composiciones puede ser una cera sintética o natural. Las ceras sintéticas incluyen, por ejemplo, ceras de polietileno (PE), polietileno oxidado, polipropileno, Fischer-Tropsch (FT), bis-estearamida de etileno (EBS), y erucamida. Las ceras naturales incluyen ceras de candelilla, carnauba, montana, y petróleo tales como las ceras parafinas y microcristalinas. Las ceras son bien conocidas y están disponibles en el mercado. Las composiciones pueden contener más de una cera. En una realización preferida de la presente invención, la cera es cera de carnauba, PE, PE oxidado, EBS o FT, o combinaciones de las mismas. Las combinaciones preferidas incluyen PE y EBS, y PE oxidada y cera de FT.

Los compuestos polimerizables por radiación de las presentes composiciones pueden ser monómeros u oligómeros reactivos. Los monómeros incluyen acrilatos mono-, di- y polifuncionales tales como monometacrilato de polipropilenglicol, diacrilato tripropilenglicol (TRPGDA), diacrilato de 1,6-hexanodiol, y diacrilato de trietilenglicol. Un monómero preferido es TRPGDA. Los oligómeros incluyen acrilatos y metacrilatos de resina epóxida, acrilatos y metacrilatos de uretano, acrilatos y metacrilatos de poliéster, acrilatos y metacrilatos acrílicos y resinas epóxidas cicloalifáticas. El monómero u oligómero funciona como vehículo en las presentes

composiciones y productos acabados. Si un monómero se usa como vehículo, se puede añadir un oligómero para aumentar la viscosidad de la composición. En la aplicación final al sustrato, el monómero y oligómero funcionan como medio de reticulación durante el curado. Los monómeros y oligómeros son bien conocidos en la técnica y están disponibles en el mercado.

- 5 Las composiciones curables por UV de la presente invención también contienen adicionalmente uno o más inhibidores de polimerización. Los inhibidores de polimerización funcionan para evitar la reticulación prematura de los monómeros y oligómeros, por ejemplo durante el procesamiento y el transporte. Los inhibidores de la polimerización son bien conocidos por los expertos en la técnica e incluyen, por ejemplo, quinonas tales como hidroquinona y metil hidroquinona (MEHQ), cetonas aromáticas tales como benzofenona y fenil benzofenona, acetofenonas tales como 2,2-dietoxi acetofenona, 1-hidroxi ciclohexil acetofenona, y benzoinas tales como éteres de benzoína. Un inhibidor preferido es MEHQ.

- 10 Las composiciones curables por UV de la presente invención contienen preferiblemente al menos el 5% en peso de la cera o ceras, al menos el 0,01% del inhibidor o inhibidores, y al menos el 49% del compuesto polimerizable por radiación, que puede ser un monómero, oligómero o mezcla de los mismos. En una realización preferida, la composición contiene del 5% al 50% de cera, del 0,02% al 0,10% de inhibidor, y del 49,9% al 94,98% de compuesto polimerizable por radiación. Las composiciones pueden comprender componentes opcionales adicionales apropiados para la aplicación técnica particular para la que está pensada usar la composición. Los componentes opcionales convencionales incluyen, por ejemplo, cargas, pigmentos, colorantes y aditivos tales como agentes modificadores de la viscosidad, agentes de flujo, agentes humectantes, y agentes de deslizamiento.

- 15 Las presentes composiciones son útiles en un procedimiento para revestir un sustrato. La presente invención proporciona un procedimiento para revestir un sustrato que comprende la adición de una composición curable por UV a un revestimiento para proporcionar un revestimiento curable por UV, en el que la composición curable por UV comprende una dispersión de partículas de cera en al menos un compuesto polimerizable por radiación y al menos un inhibidor de polimerización, aplicar el revestimiento curable por radiación UV a un sustrato; y exponer el sustrato a la radiación ultravioleta durante un tiempo suficiente para formar un revestimiento curado. El revestimiento curado por UV preferiblemente contiene del 2% al 20% de la composición curable por UV. Los sustratos adecuados incluyen cualquier sustrato que puede estar revestido por las composiciones curables por UV de la presente invención, tales como, por ejemplo, vidrio, metal, plástico, tal como polietileno, papel, cartón, madera, textiles y copolímeros. Los sustratos flexibles, tales como papel, fibras de polietileno y cartón son sustratos preferidos. La radiación ultravioleta se puede aplicar al sustrato revestido por procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo mediante el uso de lámparas ultravioleta de vapor de mercurio, lámparas de UV ultrarrápida, lámparas de xenón pulsadas o lámparas sin electrodos. Estas lámparas son conocidas en la técnica y están disponibles en el mercado. Las composiciones curables por UV de la presente invención son útiles en la producción de revestimientos, pinturas, barnices y tintas. La presente invención proporciona un revestimiento, pintura, barniz o tinta que comprende una composición curable por UV en la que la composición comprende una dispersión de partículas de cera en un compuesto polimerizable por radiación y al menos un inhibidor de polimerización, y artículos fabricados formados usando los revestimientos, pinturas, barnices y tintas de la invención. En una realización preferida, el revestimiento, pintura, barniz o tinta contiene del 2% al 20% de la composición curable por UV. Los revestimientos transparentes que comprenden las composiciones curables por UV de la presente invención son particularmente preferidos. Los artículos fabricados que contienen sustratos flexibles, tales como papel, fibras de polietileno y cartón, cuando se revisten con revestimientos transparentes que comprenden las composiciones curables por UV de la presente invención, presentan mayor retención de brillo, mejor retención de la claridad, apariencia mejorada, mayor dureza y mejor resistencia a la abrasión en comparación con los productos hechos a partir de mezclas tradicionalmente dispersas.

- 45 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos que no pretenden de ninguna manera limitar el alcance de la invención.

Ejemplo 1

- 50 Se prepararon como sigue de 18,16 a 27,24 kg (40 a 60 libras) de muestras de composiciones que contienen una o más ceras, un monómero polimerizable por UV, y un inhibidor de polimerización tal como se detalla en la Tabla 1 a continuación. Todos los porcentajes de la Tabla 1 son en peso.

TABLA 1: Formulaciones y tamaños de partículas de algunas muestras de plantas piloto

Muestra n°	Cera	Inhibido r	Monómero	Temperatura de disolución °C (°F)	Tamaño de partículas de cera (µm)
---------------	------	---------------	----------	--------------------------------------	---

1	Carnauba al 25%	MEHQ al 0,02%	TRPGDA al 74,98%	93 – 99 (200 – 210)	2 (esférico)
2	PE oxidado al 25%	MEHQ al 0,02%	TRPGDA al 74,99%	110 – 116 (230 – 240)	2 (esférico)
3	PE al 28%; EBS al 12%	MEHQ al 0,02%	TRPGDA al 59,98%	127 – 132 (260 – 270)	7 a 8 (arroz)
4	PE al 14%; EBS al 6%	MEHQ al 0,02%	TRPGDA al 79,98%	127 – 132 (260 – 270)	7 a 8 (arroz)
5	PE oxidado al 11% (A) ¹ ; PE oxidado al 8% (B) ² ; Cera de FT al 1%	MEHQ al 0,02%	TRPGDA al 79,98%	116 – 121 (240 – 250)	7 a 8 (esférico)
1 PE maleado con peso molecular bajo 2 PE oxidado con peso molecular más alto (1 libra = 454 g) (1 galón americano = 3,79 l)					

Cada una de las cinco composiciones de la Tabla 1 se preparó como sigue. Se cargó un lote de 18,16 a 27,24 kg (40 a 60 libras) libras de cera, monómero e inhibidor en un hervidor con camisa de 37,9 l (10 galones) que contiene un agitador impulsado por aire. Cada lote se calienta a la temperatura de disolución indicada en la Tabla 1 usando un baño de alta temperatura Neslab Excal (Neslab Instruments, Inc. Portsmouth, NH 03801) para temperaturas superiores a 121°C (250°F), o un intercambiador calor con agua de mar Neslab SWHX con dos varillas de calor de 5000 w, usando un líquido de transferencia de calor Dow Syltherm 800 (Dow Chemical Corp. Midland, MI 48674) en forma del fluido de calentamiento. El lote se calentó a la temperatura indicada hasta la completa disolución para proporcionar una mezcla pre-molienda y, a continuación, pasó a través de un intercambiador de calor de superficie raspada (VOTATOR, Modelo L, Serial # 190, Girdler Corp., Louisville, KY) enfriado con una mezcla de propilenglicol 50/50 bombeado a través del VOTATOR usando un circulador refrigerado Neslab HX-75 Coolflow. En las muestras 3 y 4, se usó EBS en forma de co-disolvente para facilitar la disolución de PE, que era de otro modo insoluble en TRPGDA.

La mezcla pre-molienda para la Muestra 1 se enfrió a temperaturas entre 21°C (70°F) y 32°C (20°F), mientras que la mezcla pre-molienda para las muestras restantes se enfriaba a temperaturas entre 29°C (85°F) y 43°C (110°F). La velocidad de flujo del producto descargado estaba en el intervalo de 56,85 a 75,80 l (15 a 20 galones) por hora.

La mezcla pre-molienda se pasó después a través de un molino de medios vertical (REDHEAD, Modelo No. L-5-P, CB Mills, Buffalo Grove, IL) a una velocidad de 37,9 a 56,85 l (10 a 15 galones) por hora. Los medios usados fueron perlas esféricas de cerámica de silicato de circonio con tamaño de partícula de 1,2 mm a 1,6 mm de diámetro, a un volumen de carga del 65% al 80% del volumen de la cámara abierta. Se necesitaron dos pasadas a través del molino de medios para alcanzar el tamaño de partícula deseado. Las composiciones de concentrado de producto acabado eran muy cremosas, suaves y fluidas.

Las composiciones se examinaron a través de un microscopio con un aumento de 312x para determinar el tamaño y forma de las partículas. El tamaño de las partículas de cera tenía un promedio de 2 a 8 µm y se indica en la Tabla 1. En composiciones en las que se usa EBS en forma de co-disolvente para facilitar la disolución de PE, las partículas de cera tenían forma de arroz. En todas las demás composiciones, las partículas de cera eran prácticamente esféricas.

Las composiciones se añadieron a los revestimientos para proporcionar una concentración final del 2% al 20% de la composición en la formulación de revestimiento final. Las formulaciones de revestimiento final se aplicaron a los sustratos y se curaron. Se prepararon muestras mediante la mezcla del 2% al 12% en peso de las composiciones de monómeros UV en la Tabla I en Auracure 14-97M, un revestimiento de sobreimpresión con base acrílica fabricado por Aurachem, Harrison, NJ 07029. El revestimiento se retiró con una varilla de alambre para aplicaciones de película húmeda. Se usaron varillas de alambre #6, #8, #16 fabricadas por Paul N. Gardner Pompano Beach, FL 33060. Los espesores de película húmeda correspondientes a estas varillas eran 15,2 µm, 20,3 µm y 40,6 µm. El material del sustrato era Leneta Chart Form 7B fabricado por Leneta, Mahwah, NJ 07430. Después de la película se retiró sobre el sustrato, el sustrato se pasó a través de un sistema de fusión por UV F300, LC-6 Benchtop Conveyor con una fuente de Bombilla H + (320 a 380 nm) fabricado por Fusion Systems Corp. de Rockville, MD 20855 y se curó a una velocidad de 3050 cm / min (100 pies / min). El tiempo de exposición a la fuente de UV era del orden de 2 a 10 milisegundos.

Se observaron las propiedades de los revestimientos curados y se compararon con un sustrato convencional revestido sólo con Auracure 13-97M al espesor apropiado. El revestimiento de la muestra 1 presentó resistencia a la abrasión. El revestimiento de la muestra 2 presentó deslizamiento reducido. Los revestimientos de las muestras 3 y 4 produjeron un acabado mate sobre el sustrato y por lo tanto presentó brillo reducido.

- 5 Las composiciones preparadas a partir de la muestra 5 contienen tres ceras que proporcionaban tres propiedades al revestimiento curado final. El PE (A) oxidado de peso molecular más alto proporcionó resistencia al calor en la aplicación final, y el PE oxidado (B) de menor peso molecular proporcionó propiedades de deslizamiento al revestimiento acabado. La cera FT proporcionó dureza al revestimiento acabado.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una composición curable por radiación ultravioleta que comprende las etapas de:
 - (a) mezclar al menos una cera, al menos un compuesto polimerizable por radiación, y al menos un inhibidor de polimerización;
 - (b) disolver dicha al menos una cera en dicho al menos un compuesto polimerizable por radiación por calentamiento para proporcionar una mezcla de compuesto polimerizable por radiación, cera e inhibidor;
 - (c) enfriar dicha mezcla mediante el bombeo de la mezcla a través de un intercambiador de calor de superficie raspada para proporcionar una dispersión de dicha cera en dicho compuesto polimerizable por radiación; y
 - (d) micronizar la dispersión para proporcionar una composición curable por radiación ultravioleta.
2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que dicha cera es cera de polietileno, polietileno oxidado, polipropileno, de Fischer-Tropsch, bis-estearamida de etileno, erucamida, candelila, carnauba, montana, o de petróleo.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que dicha cera es cera de carnauba, polietileno, polietileno oxidado, de bis-estearamida de etileno o de Fischer-Tropsch.
4. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que dicho compuesto polimerizable por radiación es un monómero u oligómero reactivo.
5. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que dicho monómero reactivo es un acrilato monofuncional, un acrilato difuncional, o un acrilato polifuncional.
6. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que dicho monómero reactivo es monometacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, o diacrilato de trietilenglicol.
7. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que dicho monómero reactivo es diacrilato de tripropilenglicol.
8. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que dicho inhibidor de polimerización es una quinona, una cetona aromática, una acetofenona o una benzoína.
9. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que dicho inhibidor de polimerización es hidroquinona, hidroquinona de metilo, benzofenona, benzofenona de fenilo, 2,2-dietoxi acetofenona, 1-hidroxi ciclohexil acetofenona, o éter de benzoína.
10. El procedimiento de la reivindicación 9 en el que dicho inhibidor de la polimerización es hidroquinona de metilo o hidroquinona.
11. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que dicha al menos una cera, dicho al menos un compuesto polimerizable por radiación, y dicho al menos un inhibidor de polimerización son mezclados en cantidades de al menos el 5% de dicha cera, al menos el 0,01% de dicho inhibidor, y al menos el 49% de dicho compuesto polimerizable por radiación.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha al menos una cera, dicho al menos un compuesto polimerizable por radiación, y dicho al menos un inhibidor de polimerización son mezclados en cantidades del 5% al 50% de dicha cera, del 0,02% al 0,1 % de dicho inhibidor, y del 49,9% al 94,98% de dicho compuesto polimerizable por radiación.
13. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que dicho calentamiento es a una temperatura de desde 77°C a 132°C.
14. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que dicha micronización es por agitación en un molino de medios de molienda.
15. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que dicha composición curable por radiación ultravioleta contiene partículas de cera que tienen un tamaño de partícula menor de diez.
16. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que dicha composición curable por radiación ultravioleta contiene partículas de cera que tienen un tamaño de partícula de dos micrómetros a ocho micrómetros.

17. Una composición curable por radiación ultravioleta que se puede obtener de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha composición comprende una dispersión de partículas de cera en al menos un compuesto polimerizable por radiación y al menos un inhibidor de polimerización.
- 5 18. La composición de la reivindicación 17 en el que dicha cera es cera de polietileno, polietileno oxidado, polipropileno, de Fischer-Tropsch, bis-estearamida de etileno, erucamida, candelila, carnauba, montana, o de petróleo.
19. La composición de la reivindicación 17 en la que dicha cera es cera de carnauba, polietileno, polietileno oxidado, bisestearamida de etileno o de Fischer-Tropsch.
- 10 20. La composición de la reivindicación 17, en la que dicho compuesto polimerizable por radiación es un monómero u oligómero reactivo.
21. La composición de la reivindicación 20 en la que dicho monómero reactivo es un acrilato monofuncional, un acrilato difuncional, o un acrilato polifuncional.
22. La composición de la reivindicación 20 en la que dicho monómero reactivo es monometacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, o diacrilato de trietilenglicol.
- 15 23. La composición de la reivindicación 20 en la que dicho monómero reactivo es diacrilato de tripropilenglicol.
24. La composición de la reivindicación 17 en la que dicho inhibidor de polimerización es una quinona, una cetona aromática, una acetofenona o una benzoína.
25. La composición de la reivindicación 17 en la que dicho inhibidor de polimerización es hidroquinona, hidroquinona de metilo, benzofenona, benzofenona de fenilo, 2,2-dietoxi acetofenona, 1-hidroxi ciclohexil acetofenona, o éter de benzoína.
- 20 26. La composición de la reivindicación 17 en la que dicho inhibidor de polimerización es hidroquinona de metilo.
27. La composición de la reivindicación 17 que comprende al menos el 5% de dicha cera, al menos el 0,01% de dicho inhibidor, y al menos el 49% de dicho compuesto polimerizable por radiación.
28. La composición de la reivindicación 17 que comprende el 5% al 50% de dicha cera, del 0,02% al 0,1% de dicho inhibidor, y del 49,9% al 94,98% de dicho compuesto polimerizable por radiación.
- 25 29. Un procedimiento para revestir un sustrato que comprende las etapas de:
 - (a) añadir la composición curable por radiación ultravioleta de la reivindicación 17 a un revestimiento para proporcionar un revestimiento curable por radiación ultravioleta;
 - (b) aplicar de dicho revestimiento curable por radiación UV a un sustrato para proporcionar un sustrato revestido; y
 - 30 (c) exponer dicho sustrato revestido a radiación ultravioleta durante un tiempo suficiente para formar un revestimiento curado.
30. El procedimiento de la reivindicación 29 en el que dicho sustrato es vidrio, metal, plástico, papel, cartón, madera, textil o un copolímero.
31. El procedimiento de la reivindicación 29 en el que dicho sustrato es papel, fibra de polietileno o cartón.
- 35 32. Un revestimiento, pintura, barniz o tinta que comprende la composición curable por radiación ultravioleta de la reivindicación 17.
33. El revestimiento, pintura, barniz o tinta de la reivindicación 32 que comprende del 2% al 20% de la composición curable por radiación ultravioleta de la reivindicación 17.
34. Un artículo fabricado formado mediante el uso del revestimiento, pintura, barniz o tinta de la reivindicación 32.
- 40

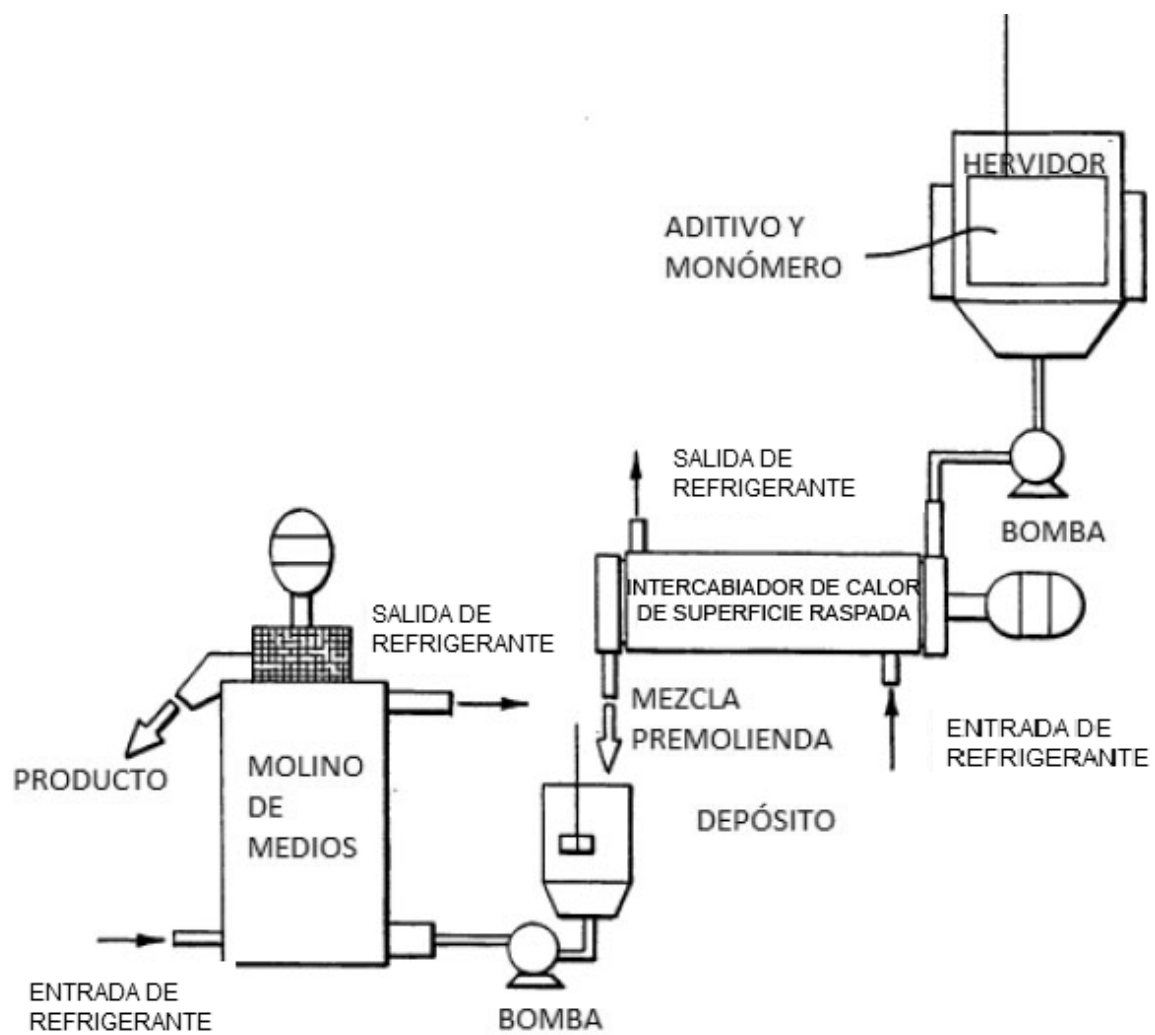


FIG. 1

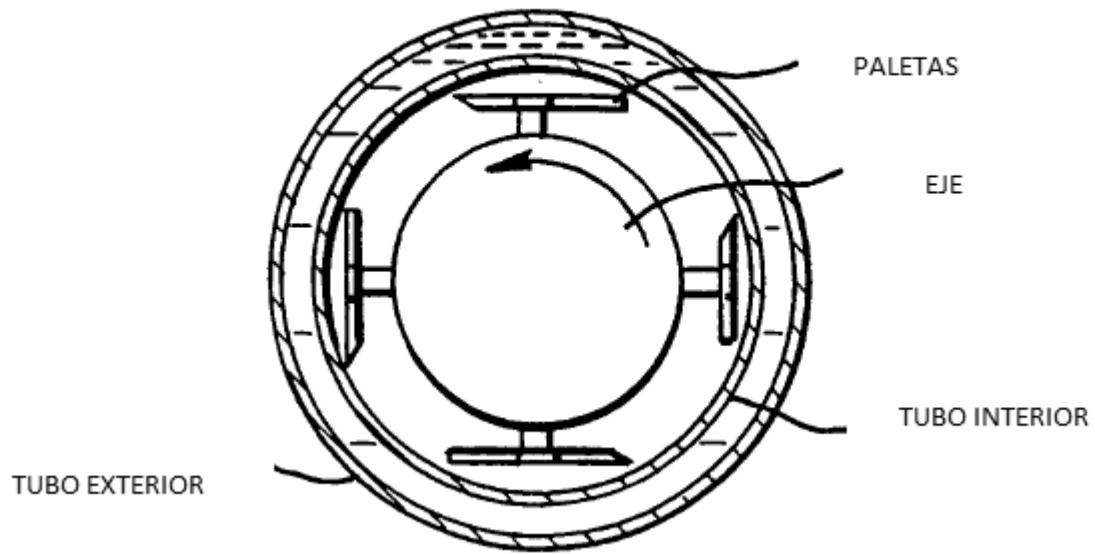


FIG. 2A

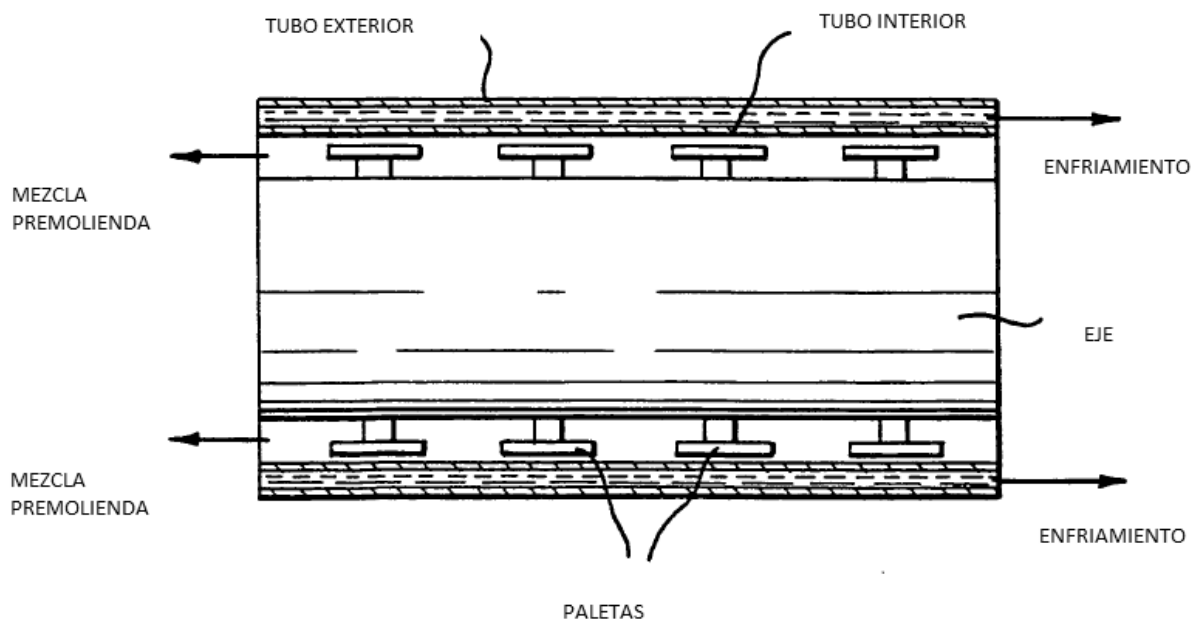


FIG. 2B

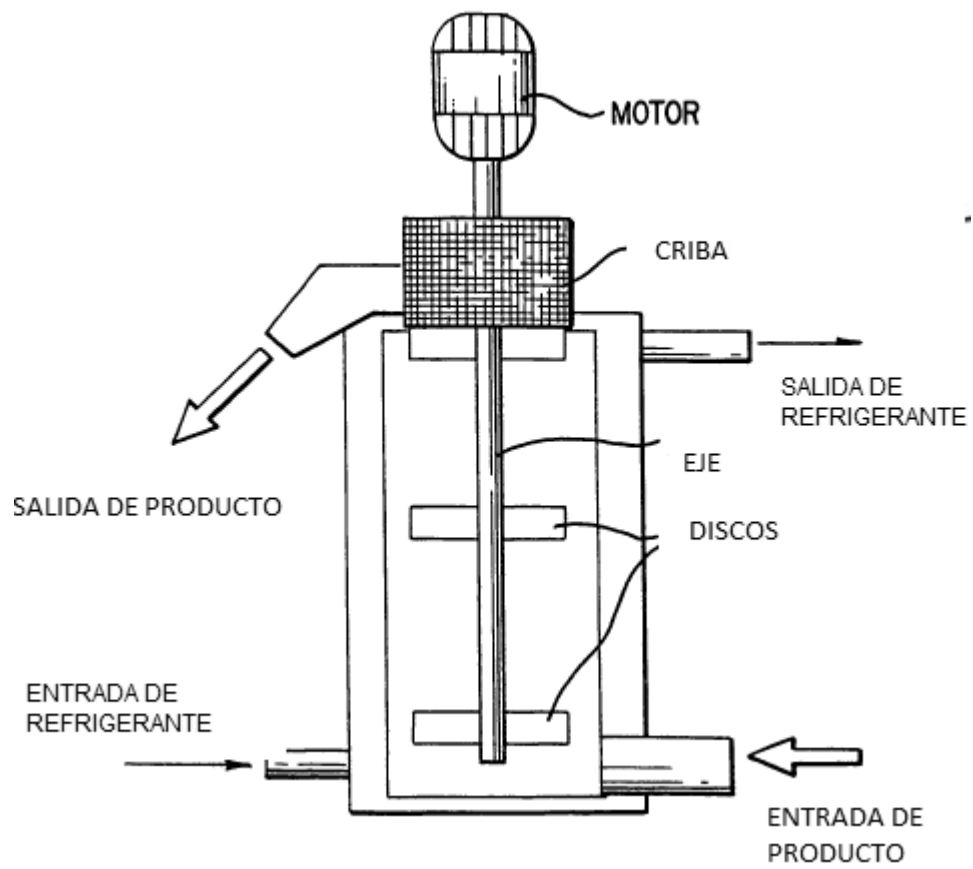


FIG. 3