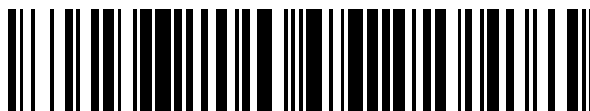


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 835**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08G 18/00 (2006.01)

C08L 75/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2011 E 11706282 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2545106**

54 Título: **Espumas formadas mediante batido curables por radiación**

30 Prioridad:

09.03.2010 DE 102010010621

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

08.03.2016

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**SOMMER, STEFAN;
WEIKARD, JAN;
CASSELMANN, HOLGER;
MICHAELIS, THOMAS y
LUEHMANN, ERHARD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 562 835 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

Espumas formadas mediante batido curables por radiación

5 La presente invención describe composiciones acuosas, curables por radiación para la preparación de espumas formadas mediante batido curables por radiación, un procedimiento para la preparación de espumas curadas por radiación y el uso de estas espumas en materiales textiles.

10 Las dispersiones acuosas de poliuretano, a causa de su excelente capacidad de formación de espuma, su buena resistencia a abrasión, resistencia a rayado, doblamiento e hidrólisis, se usan para aplicaciones en el campo de los muebles acolchados, la protección laboral y el equipamiento interior de automóviles. Desde la introducción del procedimiento de inversión, denominado también procedimiento de transferencia, es posible, por ejemplo, la producción de artículos con un aspecto similar al cuero (U. Meier-Westhues, Polyurethane, Vincentz Verlag, Hannover, 2007, pág. 199-207).

15 En el procedimiento de inversión para la producción de cuero sintético se aplica en primer lugar una capa de cubierta sobre un papel de separación (papel revestido con silicona o polipropileno) y se seca térmicamente, ya que en el caso de la capa de cubierta, por norma general, se trata de barnices reticulados con melamina o poliisocianato a base de dispersiones de poliuretano (sistema de dos componentes). Le sigue una capa de espuma formada mediante batido, en cuyo caso se trata de una dispersión de poliuretano batida con aire y que se seca asimismo térmicamente por encima de 140 °C. Después se provee la capa de espuma secada de un adhesivo de laminado (capa de adherencia) y se transfiere a un material textil, por ejemplo, Elastan®. Para generar, por ejemplo, una óptica de cicatrices típica del cuero, el papel de separación correspondientemente tiene cicatrices. En un procedimiento de inversión, la capa de cubierta y la capa de espuma formada mediante batido rodean el patrón de cicatrices en el papel de separación y entonces se curan en esta forma con el correspondiente patrón de cicatrices. Este procedimiento para la representación del patrón con óptica de cicatrices es necesario, ya que la espuma formada mediante batido una vez curada a causa de su elevada fuerza de retroceso ya no se puede marcar mecánicamente con posterioridad.

25 En el procedimiento de pintado directo (U. Meier-Westhues, Polyurethane, Vincentz Verlag, Hannover, 2007, pág. 199-207) se aplica la dispersión de poliuretano batida con aire directamente sobre el material textil y se seca térmicamente por encima de 140 °C. Le sigue la capa de cubierta con secado térmico. A pesar de que el procedimiento de pintado directo en comparación con el procedimiento de inversión prescinde de la capa adhesiva y, por tanto, de una etapa de trabajo, es menos adecuado para la producción de cuero sintético, ya que no es posible el marcado posterior de una óptica de cicatrices a causa de la elevada fuerza de retroceso de la espuma formada mediante batido. Además, no es posible el uso de materiales textiles sensibles a temperatura tales como, por ejemplo, Elastan®, ya que el secado de la espuma formada mediante batido tiene lugar sobre el material textil.

35 Ninguno de los dos procedimientos cumple de manera satisfactoria todos los requisitos que se necesitan para la preparación de espumas para el campo de los materiales textiles, en particular cuando se trata de materiales textiles tales como, por ejemplo, cuero sintético. El procedimiento de inversión de tres pasos para la producción de, por ejemplo, cuero sintético es complejo en cuanto al trabajo debido a las muchas etapas de trabajo y requiere energía debido a las etapas de secado térmico. El procedimiento de pintado directo requiere elevadas temperaturas para el curado y, por tanto, no es adecuado para el procesamiento de materiales textiles sensibles a temperatura, tales como, por ejemplo, Elastan®. Además, un marcado mecánico de la espuma en el procedimiento de pintado directo no se puede realizar, ya que las espumas curadas poseen una elevada fuerza de retroceso que es desventajosa para un marcado mecánico. En ambos procedimientos se aplica una capa de cubierta reticulada con melamina o poliisocianato para otorgar a la espuma formada mediante batido buenas resistencias frente a agentes químicos. Además, los sistemas de dos componentes poseen la desventaja de poseer un periodo de aplicación, de tal manera que el procesamiento del barniz preparado está limitado en el tiempo y no es posible el reciclado del barniz usado. Además, la reticulación a través de melamina en la capa de cubierta se realiza asimismo a temperaturas de 160 °C, de tal manera que también esto es inadecuado para materiales textiles sensibles a temperatura.

En los documentos WO-A 2009100837 y DE-A 102006016638 se desvelan espumas formadas mediante batido a base de dispersiones de poliuretano que se secan a una temperatura de 160 °C.

50 En el documento EP-A 222680 se desvelan acrilatos de uretano curables por radiación en monómero de acrilato que se baten hasta dar una espuma y a continuación se curan. En este caso se trata de sistemas no acuosos que necesitan grandes cantidades de monómeros de acrilato de bajo peso molecular para ser suficientemente poco viscosos para la formación de espuma. Los monómeros de acrilato son de irritantes a sensibilizantes y, por lo tanto, limitan la procesabilidad.

55 En el documento DE-A 3127945 se forma espuma con poli(acrilatos de epoxi) gracias a una reacción de poliisocianato-agua y a continuación se curan por radiación. La poca agua que se usa en la formulación se necesita para la reacción química con el poliisocianato. Estos sistemas poseen un periodo de aplicación muy corto y el curado está limitado al curado con haz de electrones.

En el documento DE-A 2328850 se forma espuma con poliéster o poliéster en presencia de monómeros de acrilato de bajo peso molecular mediante una reacción de poliisocianato-agua y a continuación se cura por radiación.

El documento JP-A 2008156544 desvela espumas curables por radiación que se basan en poliisocianato, polioles y un isocianato insaturado. Se trata de sistemas no acuosos con un periodo de aplicación muy corto.

- 5 El documento JP-A 1993044175 describe un poliuretano no curable por radiación que se forma en espuma en presencia de monómeros de acrilato de bajo peso molecular y a continuación se cura con un haz de electrones.

Son conocidas dispersiones acuosas de poli(acrilato de uretano), curables por radiación, tales como, por ejemplo, en los documentos EP-A 753 531, EP-A 870 788 y EP-A 942 022. Se emplean como aglutinantes para barnices y como adhesivos. Hasta ahora no se ha descrito su empleo en espumas curables por radiación.

- 10 Por tanto, existía el objetivo de poner a disposición dispersiones que no fuesen a la zaga en cuanto a la excelente capacidad de formación de espuma, buena resistencia a abrasión, resistencia a rayado, doblamiento e hidrólisis de dispersiones acuosas de poliuretano. Había que mejorar el procedimiento para el curado de las espumas formadas mediante batido, basadas en dispersiones acuosas de poliuretano, en relación con velocidad y menores temperaturas. Además, las formulaciones de espuma se tienen que poder procesar durante mucho tiempo, es decir, no poseer en la medida de lo posible ningún periodo de aplicación, y después del curado ser inmediatamente resistentes frente a agentes químicos. Además, las espumas tienen que poseer una reducida fuerza de retroceso para que se puedan marcar mecánicamente, debiendo poderse fijar de manera sencilla el marcado. Después de la fijación o el curado, por el contrario, las espumas deben presentar una elevada fuerza de retroceso.

- 20 Sorprendentemente, se ha hallado que las dispersiones acuosas de poli((met)acrilato de uretano), curables por radiación, se pueden formar en espuma bien mecánicamente y que las espumas formadas mediante batido preparadas de este modo después de la aireación del agua se pueden curar por completo a través de radiación actínica. Un curado de la espuma hasta el material de soporte no era de esperar a causa del elevado espesor de capa, ya que la radiación rica en energía con espesor de capa creciente se absorbe cada vez con mayor intensidad (ley de Lambert-Beer). Además, se podría haber supuesto que a causa de la gran superficie de la estructura de espuma tiene lugar una mayor inhibición de la polimerización por radicales debido a oxígeno del aire (R. Schwalm, UV Coatings, Elsevier, Amsterdam, 2007, pág. 179-194). Las espumas curadas por radiación se caracterizan por una elevada resistencia a etanol directamente después del curado. Además, después del marcado de la espuma antes del curado con radiación actínica, el marcado se puede fijar mediante curado por radiación espontánea y permanentemente. A causa del rápido curado incluso a bajas temperaturas, también materiales textiles sensibles a temperatura son adecuados como sustrato. Además, la formulación de espuma se puede procesar durante mucho tiempo y no posee ningún periodo de aplicación.

El objeto de la presente invención es un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de espumas curadas por radiación, caracterizado porque las espumas curadas por radiación se preparan mediante

- 1) formación de espuma de una composición acuosa A),
 35 2) secado térmico de la espuma preparada en la etapa 1),
 3) curado de la espuma mediante radiación actínica,

pudiendo aplicarse las etapas 2) y 3) en un orden discrecional y de forma repetida.

Dado el caso, la espuma curada por radiación de acuerdo con la invención se provee de una capa de cubierta.

- 40 Además son objeto de la presente invención composiciones acuosas, curables por radiación A) de acuerdo con la reivindicación 10 que contienen

- A1) uno o varios aglutinantes acuosos curables por radiación,
 A2) uno o varios espesantes,
 A3) uno o varios estabilizantes de espuma.

- 45 Son preferentes del 80 al 99,8 % en peso del componente A1), del 0,1 al 10 % en peso del componente A2) y del 0,1 al 10 % en peso del componente A3), refiriéndose las indicaciones de cantidades a los correspondientes componentes anhidro A1) a A3) y añadiéndose la suma de los componentes individuales anhidro hasta dar el 100 % en peso.

- 50 Como aglutinantes acuosos curables por radiación A1) son adecuadas dispersiones que contienen grupos curables por radiación insaturados tales como, por ejemplo, dispersiones que contienen grupos curables por radiación insaturados a base de poliuretano, poliuretano-poliacrilato. A este respecto, los grupos curables por radiación insaturados pueden estar presentes unidos a uno de los polímeros mencionados y/o estar presentes en forma de monómeros curables por radiación, los denominados diluyentes reactivos, dispersados al lado de los polímeros

mencionados.

Los aglutinantes acuosos curables por radiación, tal como se pueden emplear como componente A1), están disponibles en el mercado, por ejemplo, como Bayhydrol® UV (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE).

5 Preferentemente, como componente A1) se emplean aglutinantes acuosos curables por radiación a base de poli((met)acrilatos de uretano) (i), que contienen como componentes estructurales

A1.1) uno o varios compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo insaturado que se puede polimerizar por radicales,

A1.2) uno o varios compuestos monoméricos y/o poliméricos distintos de A1.1).

10 A1.3) uno o varios compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y adicionalmente al menos un grupo de efecto hidrofílicante,

A1.4) uno o varios poliisocianatos orgánicos y

A1.5) dado el caso compuestos distintos de A1.1) a A1.3) con al menos una función amino.

15 Además del poli((met)acrilato de uretano) (i), en la dispersión acuosa pueden estar presentes también uno o varios diluyentes reactivos (ii) que contienen al menos un grupo insaturado curable por radiación. "(Met)acrilato" se refiere, en el marco de la presente invención, a correspondientes funciones acrilato o metacrilato o a una mezcla de ambas.

Es ventajoso que el contenido de dobles enlaces curables por radiación del componente estructural (i) y (ii) se encuentre entre 0,3 y 6,0, preferentemente entre 0,4 y 4,0, de forma particularmente preferente entre 0,5 y 3,0 mol/kg de constituyentes no acuosos de la dispersión.

20 El componente A1.1) contiene uno o varios compuestos seleccionados del grupo compuesto por poli((met)acrilatos de éster), poli((met)acrilatos de éter), poli((met)acrilatos de eteréster), poliésteres insaturados con unidades estructurales de éter de alilo y poli((met)acrilatos de epoxi) con un número de OH en el intervalo de 15 a 300 mg de KOH/g de sustancia y alcoholes que contienen grupos (met)acrilato con funcionalidad monohidroxi.

25 De los poli((met)acrilatos de éster), los poli((met)acrilatos de éster) que contienen grupos hidroxilo con un número de OH en el intervalo de 15 a 300 mg de KOH/g de sustancia, preferentemente de 60 a 200 mg de KOH/g de sustancia, se emplean como componente A1.1). En total 7 grupos de constituyentes monoméricos pueden usarse como componente A1.1) en la preparación de los poli((met)acrilatos de éster) con funcionalidad hidroxi.

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

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

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

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

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

El sexto grupo (f) contiene ácidos monocarboxílicos tales como, por ejemplo, ácido benzoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico y ácidos

grasos naturales y sintéticos tales como, por ejemplo, ácido láurico, mirístico, palmítico, margárico, esteárico, behénico, cerótico, palmitoleico, oleico, icosénico, linoleico, linoléico y araquidónico.

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

5 Los poli((met)acrilatos de éster) A1.1) que contienen grupos hidroxilo adecuados contienen el producto de reacción de al menos un constituyente del grupo (a) o (b) con al menos un constituyente del grupo (d) o (e) y al menos un constituyente del grupo (g).

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

20 Los grupos que tienen una acción dispersante, que generalmente se conocen del estado de la técnica, pueden incorporarse también dado el caso en estos poli((met)acrilatos de éster). De esta manera, los polietilenglicoles y/o metoxipolietilenglicoles pueden usarse como una proporción del componente alcohol. Los polietilenglicoles y polipropilenglicoles iniciados en alcoholes y copolímeros de bloques de los mismos y los monometiléteres de estos poliglicoles pueden usarse como compuestos. El monometiléter de polietilenglicol con un peso molecular promedio en número Mn en el intervalo de 500 a 1500 g/mol es particularmente adecuado.

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

30 La preparación de poli((met)acrilatos de éster) se describe en la página 3, línea 25 a página 6, línea 24 del documento DE-A 4 040 290, en la página 5, línea 14 a página 11, línea 30 del documento DE-A 3 316 592 y en las páginas 123 a 135 de P. K. T. Oldring (ed.) en Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres.

40 Los poli((met)acrilatos de éster) que contienen grupos hidroxilo y se originan de la reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con poliéteres son asimismo adecuados como componente A1.1), de esta manera, por ejemplo, los homo-, co- o copolímeros de bloques de óxido de etileno, óxido de propileno y/o tetrahidrofurano en moléculas iniciadoras con funcionalidad hidroxilo y/o amina discretionales tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, pentaeritritol, neopentilglicol, butanodiol y hexanodiol.

45 Asimismo adecuados como componente A1.1) son los poli((met)acrilatos de epoxi) que contienen grupos hidroxilo en sí conocidos con un número de OH en el intervalo de 20 a 300 mg de KOH/g, preferentemente de 100 a 280 mg de KOH/g, de forma particularmente preferente de 150 a 250 mg de KOH/g o poli((met)acrilatos de uretano) que contienen grupos hidroxilo con un número de OH de intervalo de 20 a 300 mg de KOH/g, preferentemente de 40 a 150 mg de KOH/g, de forma particularmente preferente de 50 a 140 mg de KOH/g. Tales compuestos se describen asimismo en las páginas 37 a 56 en P. K. T. Oldring (ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres. Los poli((met)acrilatos de epoxi) que contienen grupos hidroxilos se basan en particular en productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con poliepóxidos (compuestos de glicidilo) de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol y/o butanodiol monoméricos, oligoméricos o poliméricos, o derivados etoxilados y/o propoxilados de los mismos.

50 Los alcoholes con funcionalidad monohidroxilo que contienen grupos (met)acrilato asimismo son adecuados como componente A1.1). En el caso de tales alcoholes con funcionalidad monohidroxilo que contienen grupos (met)acrilato se trata, por ejemplo, de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, modificaciones alargadas con caprolactona de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, tales como Pemcure® 12A (Cognis, DE), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxio-2,2-dimetilpropilo, los di-, tri- o penta(met)acrilatos, que tienen una funcionalidad monohidroxilo promedio, de alcoholes polihídricos, tales como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, trimetilolpropano etoxilado, propoxilado o alcoxilado, glicerina, pentaeritritol,

ditrimetilolpropano, dipentaeritritol o mezclas de calidad técnica de los mismos.

Además también se pueden emplear alcoholes que pueden obtenerse mediante la reacción de ácidos que contienen dobles enlaces con compuestos poliepoxídicos monoméricos que dado el caso contienen dobles enlaces como alcoholes con funcionalidad monohidroxi que contienen grupos (met)acrilato. Los productos de reacción preferidos se eligen entre el grupo de ácido (met)acrílico con (met)acrilato de glicidilo o el éster de glicidilo de ácido monocarboxílico saturado terciario. Los ácidos monocarboxílicos saturados terciarios son, por ejemplo, ácido 2,2-dimetilbutírico, ácido etilmetilbutírico, etilmetilpentanoico, etilmetilhexanoico, etilmetilheptanoico y/o etilmetiloctanoico.

Son preferentes acrilatos con funcionalidad hidroxi, como se enumeran en el componente A1.1), con una funcionalidad OH de 1,5 a 2,5, preferentemente de 1,8 a 2,2, de forma particularmente preferente de 1,9 a 2,1.

Los compuestos enumerados en el componente A1.1) se pueden usar en sí en solitario o incluso como mezclas.

El componente A1.2) contiene mono-, di- y/o trioles monoméricos que en cada caso tienen un peso molecular de 32 a 240 g/mol tales como, por ejemplo, metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, 2-butanol, 2-etilhexanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), dioles derivados de ácidos grasos diméricos, (2,2-dimetil-3-hidroxipropil éster de) ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropiónico, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano y/o aceite de ricino. Neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol y/o trimetilolpropano son los preferidos.

Además, el componente A1.2) contiene compuestos con funcionalidad hidroxi oligoméricos y/o poliméricos. Estos compuestos con funcionalidad hidroxi oligoméricos y/o poliméricos son, por ejemplo, poliésteres, policarbonatos, polioles de poliéter-carbonato, poliéteres C2, C3 y/o C4, poliéterésteres y/o policarbonatopoliésteres con una funcionalidad de 1,0 a 3,0, en cada caso con un peso molecular promedio en peso Mw en el intervalo de 300 a 4000, preferentemente de 500 a 2500 g/mol.

Los alcoholes de poliéster con funcionalidad hidroxi son aquellos basados en ácidos mono-, di- y tricarbónicos con di- y trioles monoméricos, tales como los ya indicados como componente A1.2), y alcoholes de poliéster basados en lactonas. Los ácidos carboxílicos son, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido adípico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido sebárico, ácido dodecanodioico, dímeros hidrogenados de ácidos grasos así como ácidos grasos saturados e insaturados tales como, por ejemplo, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido ricinoleico y sus mezclas técnicas. De los ácidos di- y tricarbónicos se pueden usar también los anhídridos análogos.

Los polieteroles con funcionalidad hidroxi pueden obtenerse, por ejemplo, por polimerización de éteres cíclicos o por reacción de óxidos de alqueno con una molécula iniciadora.

Los policarbonatos con funcionalidad hidroxi son policarbonatos terminados en hidroxilo, los policarbonatos accesibles por reacción de dioles, dioles modificados con lactona o bisfenoles, por ejemplo, bisfenol A, con fosgeno o diésteres de ácido carbónico, tales como carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo. Los poliétercarbonatopolioles con funcionalidad hidroxi son aquellos tales como se describe para constituir dispersiones de poliuretano en el documento DE-A 102008000478.

Como componente A1.2) se prefieren los poliésteres con funcionalidad hidroxi poliméricos, policarbonatos, poliétercarbonatopolioles, poliéteres C2, C3, y/o C4, poliéterésteres y/o policarbonatopoliésteres con una funcionalidad OH media de 1,8 a 2,3, de forma particularmente preferente de 1,9 a 2,1. El componente A1.4) son poliisocianatos seleccionados del grupo de poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos o mezclas de tales poliisocianatos. Son poliisocianatos adecuados, por ejemplo, 1,3-ciclohexanodiisocianato, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1-metil-2,6-diisocianato-ciclohexano, tetrametilendiisocianato, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra-metil-m- o -p-xililendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforonadiisocianato o IPDI), 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, 4-isocianatometil-1,8-octan-diisocianato (triisocianatononano, TIN) (documento EP-A 928 799), homólogos u oligómeros de estos poliisocianatos enumerados con grupos biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminooxadiazindiona y/o uretdiona y sus mezclas.

Asimismo adecuados como componente A1.4) son compuestos con al menos dos grupos isocianato libres, al menos un grupo alofanato y al menos un doble enlace C=C que se puede polimerizar por radicales, unido a través del grupo alofanato, tal como se describen como componente a) en el documento WO-A 2006089935.

Como componente A1.4) se prefiere 1,6-hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforonadiisocianato o IPDI) y 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, homólogos u

oligómeros de 1,6-hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforonadiisocianato o IPDI) y 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano con grupos biuret, carbodiimida, isocianurato, alofanato, iminooxadiazindiona y/o uretdiona así como (met)acrilatos de alofanato, tal como se describe en el documento WO-A 2006089935 y sus mezclas.

- 5 El componente A1.3) comprende compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y adicionalmente al menos un grupo de efecto hidrofílicante.

A los grupos de efecto hidrofílicante pertenecen grupos iónicos A1.4.1) y/o los grupos iónicos A1.3.1) que se originan a partir de grupos potencialmente iónicos A.1.3.2) (por ejemplo, mediante formación de sal) que pueden ser de naturaleza aniónica A.1.3.1.1) tales como, por ejemplo, grupos sulfonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato, fosfonato o de naturaleza catiónica A.1.3.1.2) tales como, por ejemplo, grupos amonio, grupos potencialmente iónicos A.1.3.2), es decir, grupos que se pueden convertir, por ejemplo, mediante formación de sal en grupos iónicos A.1.3.1) y/o grupos no iónicos A.1.3.3) tales como, por ejemplo, grupos poliéter que se pueden incluir mediante grupos con reactividad isocianato en las macromoléculas. Son grupos con reactividad isocianato adecuados preferentes grupos hidroxilo y amino.

- 15 Los compuestos que contienen grupos potencialmente iónicos A.1.3.2) comprenden compuestos con grupos potencialmente aniónicos A.1.3.2.1) tales como, por ejemplo, ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos, ácidos mono- y dihidroxifosfónicos, ácidos mono- y diaminofosfónicos y/o compuestos con grupos potencialmente catiónicos A.1.3.2.2) tales como, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 2-propanolamina, dipropanolamina, tripropanolamina, N-metiletanolamina, N-metildietanolamina y N,N-dimetiletanolamina.

- 20 Los compuestos preferentes que contienen grupos potencialmente aniónicos A.1.3.2.1) están seleccionados del grupo compuesto por ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)-alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiamina-propil- o butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamina-etilsulfónico, ácido 3-(ciclohexilamino)propano-1-sulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de isoforonadiazina (1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano, IPDA) y ácido acrílico (documento EP-A 916 647, Ejemplo 1), el producto de adición de bisulfito sódico sobre but-2-en-1,4-diol-poliétersulfonato y el producto de adición propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO_3 , como se describe en el documento DE-A 2 446 440 en las páginas 5-9, fórmulas I-III.

- 30 Son compuestos particularmente preferentes que contienen grupos potencialmente iónicos A.1.3.2) compuestos que contienen grupos carboxilo, ácido sulfónico y/o grupos amino terciarios tales como, por ejemplo, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido 3-(ciclohexilamino)propano-1-sulfónico, el producto de adición de isoforonadiazina y ácido acrílico (documento EP-A 916 647, Ejemplo 1), ácido hidroxipiválico, ácido dimetilolpropiónico, trietanolamina, tripropanolamina, N-metildietanolamina y/o N,N-dimetiletanolamina.

- 35 De forma muy particularmente preferente, el componente A.1.3) contiene como compuestos con grupos potencialmente iónicos ácido hidroxipiválico y/o ácido dimetilolpropiónico.

- 40 Son grupos de efecto hidrofílicante no iónicos adecuados A.1.3.3) por ejemplo éteres de poli(óxido de alquileo) que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino así como una o varias unidades de óxido de alquileo, de las cuales al menos una es una unidad de óxido de etileno. Estos éteres de poli(óxido de alquileo) se pueden obtener de forma en sí conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas.

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

- 55 Son óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de 1-buteno y óxido de propileno que se pueden emplear en un orden discrecional o incluso en mezcla en la reacción de alcoxilación.

Los alcoholes de poliéter de poli(óxido de alquileo) son poliéteres de óxido de polietileno puros o poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos, cuyas unidades óxido de alquileo incluyen unidades de óxido de etileno en una

extensión de al menos el 30 % en moles, preferentemente de al menos el 40 % en moles. Los compuestos no iónicos preferidos son poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos monofuncionales que presentan al menos un 40 % en moles de unidades de óxido de etileno y como máximo el 60 % en moles de unidades de óxido de propileno. Los poli(óxidos de alquileo) iniciados en trimetilolpropano con una funcionalidad de OH de 2 tales como, por ejemplo, Tegomer[®] D 3403 (Evonik Industries AG, Essen, DE) e Ymer[®] N 120 (Perstorp AB, Suecia) son también preferidos.

Los ácidos mencionados en el componente A.1.3.2.1) se convierten mediante reacción con agentes de neutralización tales como trietilamina, etildiisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, amoniaco, N-etilmorfolina, LiOH, NaOH y/o KOH en las correspondiente sales. A este respecto, el grado de neutralización se encuentra preferentemente entre el 50 y el 125 %. Se define del siguiente modo el grado de neutralización: en polímeros funcionalizados con ácido como cociente de base y ácido; en polímeros funcionalizados con base como cociente de ácido y base. Si la neutralización se encuentra por encima del 100 %, entonces en polímeros funcionalizados con ácidos se añade más base que el número de grupos ácido que están presentes en el polímero; en el caso de los polímeros funcionalizados con bases se añade más ácido que el número de grupos base que están presentes en el polímero.

Las bases mencionadas en el componente A.1.3.2.2) se convierten mediante reacción con agentes de neutralización tales como, por ejemplo, ácidos inorgánicos tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y/o ácido sulfúrico y/o ácidos orgánicos tales como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido metano-, etano- y/o p-toluenosulfónico en las correspondientes sales. A este respecto, el grado de neutralización se encuentra preferentemente entre el 50 y el 125 %.

Los compuestos indicados en el componente A.1.3) se pueden usar también en mezclas.

Para aumentar la masa molar de los poli(acrilatos de uretano) (i) de acuerdo con la invención se usan mono- y diaminas y/o aminoalcoholes mono- o difuncionales como componente A.1.5). Las diaminas preferentes son aquellas que con respecto a los grupos isocianato son más reactivas que el agua, ya que la prolongación del poliesteruretano(met)acrilato tiene lugar dado el caso en medio acuoso. De forma particularmente preferente, las diaminas están seleccionadas del grupo de etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isoforonadiamina, 1,3-, 1,4-fenilendiamina, piperazina, 4,4'-difenilmetandiamina, poli(óxidos de etileno) con funcionalidad amino, poli(óxidos de propileno) con funcionalidad amino (conocidos con el nombre de la serie D de Jeffamin[®] [Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Bélgica]) e hidrazina. Muy particularmente preferente es la etilendiamina.

Las monoaminas preferentes están seleccionadas del grupo de butilamina, etilamina y aminas de la serie M de Jeffamin[®] (Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Bélgica), poli(óxidos de etileno) con funcionalidad amino, poli(óxidos de propileno) con funcionalidad amino y/o aminoalcoholes.

El componente (ii) son diluyentes reactivos, por los cuales se ha de entender compuestos que contienen al menos un grupo que se puede polimerizar por radicales, preferentemente grupos acrilato y metacrilato y preferentemente ningún grupo reactivo frente a grupos isocianato o hidroxilo.

Los compuestos (ii) preferentes presentan de 2 a 6 grupos (met)acrilato, de forma particularmente preferente de 4 a 6.

Los compuestos (ii) particularmente preferentes presentan un punto de ebullición superior a 200 °C a presión normal.

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

Los diluyentes reactivos son, por ejemplo, los alcoholes completamente esterificados con ácido (met)acrílico metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, 2-butanol, 2-etilhexanol, dihidrodiciclopentadienol, alcohol tetrahidrofurfurílico, 3,3,5-trimetilhexanol, octanol, decanol, dodecanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol así como derivados etoxilados y/o propoxilados de los alcoholes indicados y las mezclas técnicas que se producen en la (met)acrilación de los compuestos que se han mencionado anteriormente.

Para las dispersiones acuosas basadas en poli((met)acrilato de uretano) preferentes para la preparación de las composiciones acuosas de acuerdo con la invención se pueden usar todos los procedimientos conocidos por el estado de la técnica tales como procedimientos de emulsionante-fuerza de cizalla, acetona, mezcla de prepolímeros, emulsión en estado fundido, dispersión espontánea de cetimina y sólido o derivados de los mismos. Estos procedimientos son conocidos por el experto, véase, por ejemplo Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 4^a edición, volumen E20/parte 2 en la página 1659, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987. Se prefieren el procedimiento de emulsión en estado fundido y de acetona. El procedimiento con acetona es particularmente

preferido.

5 Además del o de los aglutinantes acuosos curables por radiación, en el componente (A1) pueden estar contenidas también dispersiones a base de poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliamidas, polisiloxanos, poli(éteres de vinilo), polibutadienos, poliisoprenos, cauchos clorados, policarbonatos, poli(ésteres de vinilo), poli(cloruros de vinilo), poliacrilatos y/o poliuretanos que no presentan grupos curables por radiación insaturadas. Con ello, se puede reducir el grado de la densidad de reticulación, influir en el secado físico, por ejemplo, se puede acelerar, o se puede efectuar una elastificación o incluso una adaptación de la adherencia.

10 Además del/de los aglutinantes acuosos curables por radiación también pueden estar contenidas aquellas dispersiones a base de poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliamidas, poli(éteres de vinilo), poli(éteres de vinilo), polisiloxanos, policarbonatos y/o poliacrilatos en el componente A1) que presentan grupos funcionales tales como grupos alcoxisilano, grupos hidroxil y/o dado el caso grupos isocianato presentes en forma bloqueada. Así se pueden preparar sistemas de curación dual y se pueden curar a través de dos mecanismos distintos.

15 Asimismo se pueden añadir al componente A1) sistemas de curación dual, los denominados reticulantes. Se consideran preferentemente poliisocianatos no bloqueados y/o bloqueados, poliaziridinas, policarbodiimidias, así como resinas de melamina. Se prefieren en particular poliisocianatos hidrofiliados no bloqueados y/o bloqueados. Preferentemente se añaden $\leq 20\%$ en peso, de forma particularmente preferente $\leq 10\%$ en peso de reticulante sólido sobre el contenido de sólidos del aglutinante A1) curable por radiación acuoso.

20 Al componente A1) se pueden añadir también resinas de amino reticulantes a base de melamina o urea y/o poliisocianatos con grupos poliisocianato libres o bloqueados a base de poliisocianatos que contienen dado el caso grupos hidrofiliantes de hexametilendiisocianato, isoforonadiisocianato y/o toluilidendiisocianato con estructuras uretano, uretdiona, iminoxadiazindiona, isocianurato, biuret y/o alofanato. Como otros sistemas de curación dual son posibles también carbodiimidias o poliaziridinas.

25 Es ventajoso que el contenido de grupos insaturados curables por radiación del componente A1) se encuentre entre 0,3 y 6,0, preferentemente entre 0,4 y 4,0, de forma particularmente preferente entre 0,5 y 3,0 mol/kg de constituyentes no acuosos de la dispersión.

Es ventajoso que la película libre curada por radiación del componente A1) presente un alargamiento a la rotura del 30 al 1000 %, preferentemente del 150 al 700 %. A este respecto, el componente A1), además del aglutinante o los aglutinantes acuosos curables por radiación, dado el caso comprende otros aglutinantes no curables por radiación y/o sistemas de curación dual.

30 Es ventajoso que la película libre curada por radiación del componente A1) presente una resistencia a la rotura de 2 a 40 N/mm². A este respecto, el componente A1), además del/los aglutinantes acuosos curables por radiación, dado el caso, comprende otros aglutinantes no curables por radiación y/o sistemas de curación dual tal como se ha descrito.

35 Como estabilizantes de espuma A2) son adecuados estabilizantes disponibles en el mercado, tales como, por ejemplo, amidas de ácido graso solubles en agua, sulfosuccinamidas, sulfonatos, sulfatos de hidrocarburos o sales de ácido graso, conteniendo el resto lipófilo preferentemente de 12 a 24 átomos de carbono.

Son estabilizantes de espuma A2) preferentes sulfonatos o sulfatos de alcano con 12 a 22 átomos de carbono en el resto hidrocarburo, benzosulfonatos o -sulfatos de alquilo con 14 a 24 átomos de carbono en el resto hidrocarburo o amidas de ácido graso o sales de ácido graso con 12 a 24 átomos de carbono.

40 En el caso de las amidas de ácido graso que se han mencionado anteriormente se trata, preferentemente, de amidas de ácido graso de mono- o di-(etanol)-aminas. Las sales de ácido graso pueden ser, por ejemplo, sales de metal alcalino, sales de amina o sales de amonio no sustituidas.

45 Tales derivados de ácido graso se basan, normalmente, en ácidos grasos tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido ricinoleico, ácido behénico o ácido araquídico, ácido graso de coco, ácido graso de sebo, ácido graso de soja y sus productos de hidrogenación.

Son estabilizantes de espuma A2) particularmente preferentes laurilsulfato sódico, sulfosuccinamidas y estearatos de amonio así como sus mezclas.

50 Son espesantes A3) en el sentido de la invención compuestos que posibilitan ajustar la viscosidad de la mezcla resultante de A1) a A3) de tal manera que se favorezca la generación y el procesamiento de la espuma de acuerdo con la invención. Como espesantes son adecuados espesantes disponibles en el mercado tales como, por ejemplo, espesantes orgánicos naturales, por ejemplo, dextrinas o almidón, sustancias naturales modificadas orgánicamente, por ejemplo, éter de celulosa o hidroxietilcelulosa, espesantes orgánicos, completamente sintéticos, por ejemplo poli(ácidos acrílicos), polivinilpirrolidonas, compuestos de poli(met)acrilato o poliuretanos (espesantes asociativos) así como inorgánicos, por ejemplo, bentonitas o ácidos silícicos. Preferentemente se emplean espesantes orgánicos completamente sintéticos.

55

- 5 El aglutinante A1) acuoso curable por radiación se puede mezclar o combinar con los aglutinantes, coadyuvantes y aditivos conocidos en la tecnología de los barnices, tales como, por ejemplo, pigmentos, colorantes o agentes de mateado. Estos son aditivos de nivelación y humectación, aditivos de deslizamiento, pigmentos incluyendo pigmentos de efecto metálico, cargas, nanopartículas, partículas de fotoprotección, aditivos anti-amarilleamiento y aditivos para la reducción de la tensión superficial.
- La inclusión de los componentes A2) y A3) así como dado el caso otros aditivos indicados y/o sistemas de curación dual en el aglutinante acuoso curable por radiación A1) se realiza a través de cizalla y se puede realizar en un orden discrecional.
- 10 En los aglutinantes acuosos curables por radiación A1) se pueden incluir adicionalmente también antioxidantes y/o fotoprotectores. Finalmente pueden estar contenidos también cargas, plastificantes, pigmentos, sales de ácido silícico, aluminio, dispersiones de arcilla, agentes de nivelado o agentes de tixotropía. En función de la imagen de propiedades deseada y el fin del uso de las espumas de acuerdo con la invención pueden estar contenidas hasta el 70 % en peso, con respecto a sustancia seca total, de tales cargas en el producto final.
- 15 La preparación de espuma mediante formación de espuma de la composición acuosa A) se puede realizar mediante aporte de gas y/o bajo la acción de la correspondiente energía de cizalla (por ejemplo, agitación mecánica) o mediante agentes propelentes disponibles en el mercado. Preferentemente se usa como gas aire o gas inerte tales como, por ejemplo, nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles tales como, por ejemplo, argón, neón, helio. El empleo de gas inerte para la preparación de espuma puede ser ventajoso para evitar la inhibición por oxígeno durante la polimerización por radicales.
- 20 Preferentemente se realiza la preparación de la espuma en la etapa 1) con aporte de gas, es particularmente preferente el aporte de aire con acción simultánea de energía de cizalla.
- La composición en espuma se puede aplicar de las más diversas maneras sobre las más diversas superficies o formas tal como, por ejemplo, vertido, aplicación con rasqueta, aplicación con cilindros, pintado, inyección o pulverización. Asimismo es posible un conformado mediante un procedimiento de extrusión.
- 25 Mientras que el material en espuma presenta antes del secado una densidad de espuma preferente de 200 a 1000 g/l, de forma particularmente preferente de 300 a 600 g/l, la densidad de la espuma de acuerdo con la invención resultante después del secado asciende preferentemente a de 50 a 600 g/l, de forma particularmente preferente de 100 a 500 g/l. La densidad de espuma se consigue mediante la formación de espuma de una cantidad definida A) en un volumen definido mediante aporte de gas y/o bajo el efecto de energía de cizalla. El batido se puede realizar, por ejemplo, mediante una batidora de cocina manual o mediante mezcladoras industriales tales como, por ejemplo, mezcladora industrial de Hansa, mezcladora de Mondo, mezcladora de Oakes y generador de espuma Stork.
- 30 El secado térmico de la espuma 2) se realiza en general a una temperatura entre 25 °C y 150 °C, preferentemente entre 30 °C y 120 °C, de forma particularmente preferente de 40 °C a 90 °C. El secado se puede realizar en una secadora convencional o en un horno de convección. Asimismo es posible un secado en un secador de microondas (HF) o en un secador de infrarrojos. También es posible un secado mediante guía del sustrato provisto de espuma a través de superficies calentadas, por ejemplo, cilindros.
- 35 Las espumas de acuerdo con la invención tienen después de la etapa de secado 2) normalmente un espesor de 1 mm a 100 mm, preferentemente de 1 mm a 50 mm, de forma particularmente preferente de 1 mm a 30 mm cuando se aplican como capa por ejemplo sobre un papel de separación.
- 40 Las espumas de acuerdo con la invención se pueden aplicar también en varias capas, por ejemplo, para la generación de bases de espuma particularmente altas, sobre los más diversos sustratos o verse en moldes.
- 45 Además, las composiciones en espuma de acuerdo con la invención se pueden emplear también en combinación con otros materiales de soporte tales como, por ejemplo, formulaciones planas textiles, papel, sustratos minerales, madera, metal, plástico, etc., por ejemplo, mediante aplicación previa (por ejemplo, revestimiento).
- Por formaciones planas textiles en el sentido de la presente invención se ha de entender, por ejemplo, tejidos, géneros de punto, no tejidos unidos y no unidos. Las formaciones planas textiles pueden estar estructuradas a partir de fibras naturales, sintéticas y/o sus mezclas. Básicamente son adecuados materiales textiles de fibras discretionales para el procedimiento de acuerdo con la invención.
- 50 La radiación electromagnética, cuya energía, dado el caso con adición de fotoiniciadores adecuados, es suficiente para efectuar una polimerización por radicales de dobles enlaces de (met)acrilato, es adecuada para la polimerización inducida por química de radiación (etapa 3) de la espuma preparada en las etapas 1) y 2).
- 55 La polimerización inducida por química de radiación se realiza preferentemente mediante radiación con una longitud de onda menor de 400 nm, tal como rayos UV, de electrones, X o gamma. La radiación UV se prefiere particularmente, iniciándose el curado por radiación UV en presencia de fotoiniciadores. En principio, se hace una

distinción entre dos tipos de fotoiniciadores, los unimoleculares (tipo (I)) y los bimoleculares (tipo (II)). Los sistemas (tipo (I)) adecuados son compuestos de cetona aromática tales como, por ejemplo, benzofenonas, en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenonas (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. Los iniciadores (tipo (II)), tales como benzoina y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetil-benzoildifenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres de ácido fenilglioílico, alcanforquinona, α -aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas y α -hidroxialquilfenonas son adicionalmente adecuados. Se prefieren los fotoiniciadores que pueden incorporarse fácilmente en los aglutinantes curables por radiación acuosos. Tales productos son, por ejemplo, Irgacur[®] 500 (una mezcla de benzofenona y (1-hidroxiciclohexil)fenilcetona, empresa Ciba, Lampertheim, DE), Irgacure[®] 819 DW (óxido de fenilbis-(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfina, empresa Ciba, Lampertheim, DE), Esacure[®] KIP EM (oligo-[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)-fenil]-propanona], empresa Lamberti, Aldizzate, Italia). También pueden emplearse mezclas de estos compuestos.

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

El curado por radiación en la etapa 3) se realiza ventajosamente a de 30 a 70 °C, porque el grado de conversión de los grupos (met)acrilato tiende a aumentar a una mayor temperatura. Esto puede dar como resultado mejores propiedades de resistencia. No obstante, debe tenerse en consideración una posible termosensibilidad del sustrato durante el curado por radiación, de manera que las condiciones de curado óptimas para una combinación particular de espuma-sustrato debe determinarlas el experto en la materia mediante experimentos preliminares sencillos.

En este contexto, el emisor o emisores de radiación que inician la polimerización por radicales pueden fijarse en su posición y la espuma se mueve al lado del emisor de radiación mediante dispositivos convencionales adecuados, o los emisores de radiación pueden moverse mediante dispositivos convencionales, de manera que la espuma se fija en su posición durante el curado. También es posible realizar la irradiación, por ejemplo, en cámaras, donde el sustrato revestido se introduce en la cámara y la radiación se conecta entonces durante un cierto periodo de tiempo y después de la irradiación el sustrato se retira de la cámara de nuevo. El curado se realiza dado el caso en atmósfera de gas inerte, es decir, con exclusión de oxígeno, para evitar la inhibición de la reticulación por radicales con oxígeno.

Las espumas de acuerdo con la invención antes del curado por radiación se pueden marcar muy bien, ya que poseen una baja fuerza de retroceso antes del curado por radiación y el marcado se puede fijar en el intervalo de segundos por el curado por radiación. Además, las espumas curadas por radiación se caracterizan por buenas resistencias frente a agua y soluciones alcohólicas.

Las espumas de acuerdo con la invención se pueden tratar en superficie después del curado por radiación, por ejemplo, mediante rectificado, floqueado, al hacerlas rugosas y/o mediante pulido en tambor.

Dado el caso, la espuma curada por radiación de acuerdo con la invención se provee de una capa de cubierta para otorgar a la espuma mejores resistencias químicas o para modificar propiedades mecánicas, hápticas u ópticas. Esta capa de cubierta se basa, por ejemplo, en dispersiones acuosas a base de poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliamidas, polisiloxanos, poli(éteres de vinilo), polibutadienos, poliisoprenos, cauchos clorados, policarbonatos, poli(ésteres de vinilo), poli(cloruros de vinilo), poli(acrilatos y/o poliuretanos). A estos aglutinantes se pueden añadir reticulantes, por ejemplo, resinas de amino reticulantes, a base de melamina o urea y/o poliisocianatos con grupos poliisocianato libres o bloqueados a base de poliisocianatos que contienen dado el caso grupos hidrofílicos de hexametilendiisocianato, isoforonadiisocianato y/o toluilidendiisocianato con estructuras uretano, uretdiona, iminoxadiazindiona, isocianurato, biuret y/o alofanato. Como otros sistemas de curación dual son posibles también carbodiimidias o poliaziridinas. Preferentemente, la capa de cubierta se basa en aglutinantes acuosos curables por radiación que, en comparación con capas de cubierta reticuladas por melamina o poliisocianato, se reticulan a menores temperaturas en el intervalo de segundos. Como aglutinantes acuosos curables por radiación son adecuadas, por ejemplo, dispersiones que contienen grupos curables por radiación insaturados tales como, por ejemplo, dispersiones que contienen grupos curables por radiación insaturados a base de poliéster, poliuretano, poli((met)acrilato de epoxi), poliéter, poliamida, polisiloxano, policarbonato, poli(acrilato de epoxi), poli(acrilato de éster), poliuretano-poliacrilato y/o poliacrilato. Los grupos curables por radiación insaturados a este respecto pueden estar presentes unidos a uno de los polímeros mencionados y/o estar presentes en forma de monómeros curables por radiación, los denominados diluyentes reactivos, de forma dispersada al lado de los polímeros mencionados.

Son objeto de la presente invención también sustratos revestidos con las espumas de acuerdo con la invención. A causa de las propiedades excelentes en cuanto a la técnica de aplicación, las composiciones de acuerdo con la invención o las espumas creadas a partir de las mismas son particularmente adecuadas para el revestimiento o la producción de, por ejemplo, ropa exterior, artículos de cuero sintético, zapatos, telas para tapizar muebles, artículos de equipamiento interior de automóviles y aparatos deportivos.

Ejemplos.

El contenido de NCO se siguió respectivamente de acuerdo con DIN 53185 mediante titulación.

El contenido de sólidos de la dispersión de poliuretano se determinó gravimétricamente después de la evaporación de todos los constituyentes no volátiles de acuerdo con DIN 53216.

El tamaño de partícula medio se estableció mediante espectroscopía de correlación con láser.

El tiempo de flujo se determinó de acuerdo con DIN 53211 con ayuda del vaso DIN de 4 mm.

5 La TA se corresponde a 23 °C.

1) Preparación de una dispersión de poli(acrilato de uretano) acuosa, curable por radiación, componente A1

Se disolvieron 76,7 partes del poli(acrilato de epoxi) AgiSyn® 1010 (AGI Corp., Taipeh, Taiwan), componente A1.1), 609,1 partes del policarbonatodiol Desmofen® C 1200 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE), componente A1.2), 5,2 partes de neopentilglicol, componente A1.2), 45,2 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente A1.3), 82,1 partes de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, componente A1.4), 188,2 partes de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, componente A1.4) y 0,2 partes de dilaurato de dibutilestaño en 350 partes de acetona y se hicieron reaccionar hasta un contenido de NCO del 2,1 % en peso a 60 °C con agitación. Le siguió la neutralización por adición y agitación de 36,0 partes de etilidiisopropilamina. A continuación se introdujo la solución clara con agitación en 1600 partes de agua. Después se añadió una mezcla de 10,6 partes de etilendiamina, componente A1.5), y 100 partes de agua a la dispersión con agitación. La acetona se eliminó mediante destilación con ligero vacío de la dispersión. Se obtuvo una dispersión de poli(acrilato de uretano) acuosa, curable por radiación 1) con un contenido de sólidos del 39 % en peso, un tiempo de flujo de 19 s, un tamaño de partícula medio de 52 nm y un valor de pH de 8,4.

2) Preparación de una dispersión de poli(acrilato de uretano) acuosa, curable por radiación, componente A1

Se disolvieron 116,0 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, componente A1.1), 222,2 partes de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, componente A1.4) y 0,003 partes de dilaurato de dibutilestaño en 84,5 partes de acetona y se hicieron reaccionar a 60 °C hasta un contenido de NCO del 8,9 % en peso con agitación. A 108,0 partes de la solución obtenida de este modo se añadieron 560 partes del policarbonatodiol Desmofen® C 2200 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE), componente A1.2), 5,1 partes de neopentilglicol, componente A1.2), 22,0 partes del poliéter monofuncional LB 25 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE), componente A1.3), 19,6 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente A1.3), 170,3 partes de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, componente A1.4), 0,5 partes de dilaurato de dibutilestaño y 730 partes de acetona y se hicieron reaccionar hasta un contenido de NCO del 1,5 % en peso y 60 °C con agitación. La siguió la neutralización por adición y agitación de 14,2 partes de trietilamina y 13,0 partes de etilendiamina, componente A1.5), disueltos en 39 ml de agua. A continuación se introdujeron 1350 partes de agua en la solución clara con agitación. Después se eliminó mediante destilación la acetona con ligero vacío de la dispersión. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa, curable por radiación 2) con un contenido de sólidos del 39 % en peso, un tiempo de flujo de 13 s, un tamaño de partícula medio de 146 nm y un valor de pH de 8,6.

3) Preparación de una dispersión de poli(acrilato de uretano) acuosa, curable por radiación, componente A1

Se disolvieron 46,7 partes del poli(acrilato de epoxi) AgiSyn® 1010 (AGI Corp., Taipeh, Taiwan), componente A1.1), 625,0 partes de un poliésterdiol basado en anhídrido de ácido ftálico y hexanodiol con un número de OH de 56, componente A1.2), 5,9 partes de hexanodiol, componente A1.2), 40,2 partes de ácido dimetilolpropiónico, componente A1.3), 75,6 partes de hexametilendiisocianato, componente A1.4), 153,2 partes del acrilato de alofanato que contiene isocianato Laromer® LR 9000 (BASF SE, Ludwigshafen, DE), componente A1.4), y 0,4 partes de dilaurato de dibutilestaño en 700 partes de acetona y se hizo reaccionar hasta un contenido de NCO del 0,7 % en peso a 60 °C con agitación. Le siguió la neutralización por adición y agitación de 27,3 partes de trietilamina y 6,9 partes de etilendiamina, componente A1.5), disueltos en 39 ml de agua. A continuación se introdujeron 1700 partes de agua en la solución clara con agitación. La acetona se eliminó mediante destilación con ligero vacío de la dispersión. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa, curable por radiación 3) con un contenido de sólidos del 38 % en peso, un tiempo de flujo de 180 s, un tamaño de partícula medio de 157 nm y un valor de pH de 8,0.

4) Dispersión de poli(acrilato de uretano) acuosa, curable por radiación, componente A1

Como dispersión de poliuretano acuosa, curable por radiación 4) sirvió Bayhydro® UV XP 2736 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE), que está hidrofiliado de manera aniónica y se basa en poli(acrilato de éster).

5) Dispersión de poliuretano acuosa no curable por radiación (comparación)

50 Como dispersión de poliuretano acuosa no curable por radiación 5) sirvió Impranil® DLC-F (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE), que está hidrofiliado de forma aniónica.

Tabla 1: Formulación de barnices para el ensayo de tracción

Barniz UV	Partes en peso
Dispersión UV	100,0
BYK® 348 ¹	1,0
Irgacure® 500 ²	1,5
Total	102,5

¹ Agente de humectación a base de dimetilpolisiloxano modificado con poliéter de la empresa BYK, Wesel, DE
² una mezcla de benzofenona y (1-hidroxiciclohexil)fenilcetona de la empresa Ciba, Lampertheim, DE

A partir de las dispersiones de poli(acrilato de uretano) acuosas, curables por radiación 1) a 4) se produjeron películas libres con un espesor de capa de 300 µm. Para esto, las películas se secaron durante 10 minutos a 50 °C y a continuación se curaron por radiación con 500 mJ/cm². Las películas libres se sometieron a un ensayo de tracción.

5

- Máquina de ensayo de tracción Zwicki 2,5KN (empresa Zwick)
- Norma de ensayo: DIN EN ISO 527-1-3
- Clima de ensayo: clima normal 23 °C con el 50 % de humedad relativa
- Dispositivo de sujeción con pinzas de aire comprimido de reajuste
- Longitud de sujeción: 40 mm
- Fuerza previa: 0,02 N/mm²
- Velocidad de ensayo: 200 mm/mm²

10

Tabla 2: ensayo de tracción de las películas libres curadas por radiación³

Ejemplo	1)	2)	3)	4)
Alargamiento a la rotura [%]	206	146	115	80
Resistencia a la tracción [N/mm²]	14	23	12	31

³ Los valores se basan en el valor medio de cinco mediciones

15

Tabla 3: formulación de las espumas de acuerdo con la invención

Espuma	Partes en peso
Dispersión UV 1) a 4)	390,0
BYK® 348 ⁴	3,9
Irgacure® 500 ⁵	4,9
Irgacure® 819 ⁶	0,9
Dicrylan® FLN ⁷	23,4
Borchigel® LW 44 ⁸	10,6
Total	433,7

⁴ Agente de humectación a base de un dimetilpolisiloxano modificado con poliéter de la empresa BYK, Wesel, DE
⁵ Una mezcla de benzofenona y (1-hidroxiciclohexil)fenilcetona de la empresa Ciba, Lampertheim, DE
⁶ Óxido de bisacilfosfina de la empresa Ciba, Lampertheim, DE
⁷ Estabilizante de espuma a base de estearato de alquilamonio de la empresa Huntsman Int. LLC, Salt Lake City, UT, EEUU
⁸ Agente espesante no ionógeno a base de poliuretano de la empresa OMG Borchers GmbH, Langenfeld, DE

Preparación de las espumas de acuerdo con la invención

En la dispersión UV se introdujeron mediante cizalla de acuerdo con la Tabla 3 agente humectante, fotoiniciadores y estabilizante de espuma. A continuación se realizó la formación de espuma mediante la introducción de aire con una batidora de cocina manual. Todas las espumas presentaban una densidad final de espuma de 500 g/l. Al final se realizó la introducción por agitación del agente espesante. Las espumas preparadas de este modo presentaban una distribución homogénea de burbujas.

Las espumas se aplicaron mediante una rasqueta de caja con un espesor de 1000 μm sobre un papel de separación, se secaron durante 60 minutos a temperatura ambiente y a continuación durante 8 minutos a 80 °C en el horno (sin aire circulante). A continuación se curaron por radiación las espumas a 750 mJ/cm².

Tabla 4: formulación de la espuma curada térmicamente (comparación)

Espuma	Partes en peso
Dispersión 5)	390,0
BYK ⁹ 348 ⁹	3,9
Dicrylan ¹⁰ FLN ¹⁰	23,4
Borchiger ¹¹ LW 44 ¹¹	10,6
Total	427,9

⁹ Agente de humectación a base de un dimetilpolisiloxano modificado con poliéter de la empresa BYK, Wesel, DE
¹⁰ Estabilizante de espuma a base de estearato de alquilamonio de la empresa Huntsman Int. LLC, Salt Lake City, UT, EEUU
¹¹ Agente espesante no ionógeno a base de poliuretano de la empresa OMG Borchers GmbH, Langenfeld, DE

Preparación de la espuma curada térmicamente (comparación)

En la dispersión de poliuretano acuosa no curable por radiación 5) se introdujeron mediante cizalla de acuerdo con la Tabla 4 agente humectante y estabilizante de espuma. A continuación se realizó la formación de espuma mediante introducción de aire mediante una batidora de cocina manual. La espuma presentaba una densidad final de espuma de 500 g/l. Al final se realizó la introducción del agente espesante. La espuma preparada de este modo presentaba una distribución homogénea de burbujas.

La espuma se aplicó mediante una rasqueta de caja con un espesor de 1000 μm sobre un papel de separación, se secó durante 60 minutos a temperatura ambiente y a continuación durante ocho minutos a 120 °C en el horno (sin aire circulante). No fue posible una temperatura por debajo de 120 °C, ya que la espuma a menores temperaturas de secado no presentaba todavía una estabilidad mecánica suficiente y se adhería con presión.

Tabla 5: datos en cuanto al ensayo de técnica de aplicación de las espumas

Ejemplo	1)	2)	3)	4)	5) (comparación)
Sensibilidad a presión antes del curado por UV ¹²	0 %	0 %	0 %	20 %	100 %
Sensibilidad a presión después del curado por UV ¹²	100 %	80 %	60 %	80 %	-
Resistencia a agua antes del curado por UV ¹³	100 %	80 %	20 %	40 %	100 %
Resistencia a agua después del curado por UV ¹³	100 %	100 %	100 %	100 %	-
Resistencia a etanol/agua (50 %) antes del curado por UV ¹³	0 %	80 %	0 %	40 %	80 %
Resistencia a etanol/agua (50 %) después del curado por UV ¹³	60 %	100 %	40 %	80 %	-

(continuación)

Ejemplo	1)	2)	3)	4)	5) (comparación)
<p>¹² Para la determinación se puso un anillo (espesor de pared 1 mm, diámetro 5,7 cm) con un peso de 200 g sobre la espuma. Los cambios que se pudieron observar se valoraron según la siguiente escala de notas: (con este tamaño se puede realizar una afirmación acerca de la fuerza de retroceso de las espumas).</p> <p>Nota 100 %: ningún cambio Nota 80 %: ligero marcado que vuelve a desaparecer de inmediato Nota 60 %: ligero marcado fácilmente reconocible, desaparece después de corta duración Nota 40 %: marcado claro, sin embargo no visible base de papel (en el centro), ligero retroceso Nota 20 %: marcado claro, base de papel ligeramente visible, ningún retroceso Nota 0 %: marcado intenso hasta la base de papel, ningún retroceso</p> <p>¹³ Con una pipeta se aplicó respectivamente una gota de agua o etanol/agua al 50 % sobre la espuma. El cambio de la superficie se valoró después de 24 h a temperatura ambiente según la siguiente escala de notas:</p> <p>Nota 100 %: ningún cambio Nota 80 %: visible débil cavidad, superficie no destruida Nota 60 %: cavidad clara visible, superficie no destruida Nota 40 %: cavidad clara visible, superficie ligeramente destruida Nota 20 %: intensa cavidad visible, superficie destruida Nota 0 %: superficie completamente destruida</p>					

5 La Tabla 2 muestra que las dispersiones de poli(acrilato de uretano) 1) a 4) dieron películas curadas por radiación muy flexibles. Una flexibilidad de este tipo es necesaria para obtener finalmente espumas curadas por radiación blandas tales como son necesarias para el ámbito de los materiales textiles.

10 Las espumas de acuerdo con la invención 1) a 4) poseían después del secado a 80 °C y antes del curado por radiación una fuerza de retroceso reducida (Tabla 5), es decir, se podían marcar bien. Después del curado por radiación, la fuerza de retroceso había aumentado claramente. Ciertamente, se podían marcar las espumas curadas por radiación, pero después de la sollicitación adquirían de nuevo su forma original. Esto muestra que en las espumas preparadas de acuerdo con la invención antes del curado por radiación se puede aplicar un marcado que después se puede fijar mediante el curado por radiación.

El ejemplo comparativo 5) posee incluso después del secado térmico una fuerza de retroceso muy alta, es decir, ya no es posible un marcado mecánico.

15 La sensibilidad frente a agua o etanol/agua al 50 % se redujo de forma determinante mediante el curado por radiación. La espuma 2) resultó incluso por completo insensible frente a etanol/agua al 50 % y sería adecuada para resistir frente a detergentes domésticos alcohólicos. Los ejemplos muestran que la reticulación transcurrió mediante el curado por radiación exitosamente en las espumas preparadas de acuerdo con la invención. Al mismo tiempo, este es un resultado notable, ya que era de esperar que a causa de la superficie muy grande de la espuma tuviera lugar una intensa inhibición de oxígeno de la polimerización por radicales y que a causa del espesor de capa de 20 1000 µm disminuyera intensamente en la profundidad la reticulación, lo que no era el caso. En comparación con la espuma del Ejemplo 5), que se secó a 120 °C, las espumas de acuerdo con la invención alcanzaron resistencias relativamente buenas después del curado por radiación, pero únicamente se tenían que secar a 80 °C. Por tanto, las espumas de acuerdo con la invención son adecuadas para ser aplicadas en el procedimiento de pintado directo sobre materiales textiles sensibles a temperatura tales como, por ejemplo, Elastan®.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de espumas curadas por radiación, **caracterizado porque** las espumas curadas por radiación se preparan mediante
- 5 1) en una primera etapa, formación de espuma de una composición acuosa A), a continuación
 2) secado térmico de la espuma preparada en la etapa 1),
 3) curado de la espuma mediante radiación actínica
- o
- 10 1) en una primera etapa, formación de espuma de la composición acuosa A), a continuación
 2) curado de la espuma preparada en la etapa 1) mediante radiación actínica,
 3) secado térmico de la espuma,
- pudiendo repetirse con frecuencia discrecional cada una de las etapas 2) y 3),
caracterizado porque la composición acuosa A) contiene los componentes
- 15 A1) uno o varios aglutinantes acuosos curables por radiación,
 A2) uno o varios espesantes,
 A3) uno o varios estabilizantes de espuma
- y
caracterizado porque el componente A1) contiene poli((met)acrilatos de uretano) (i).
2. Procedimiento para la preparación de espumas curadas por radiación de acuerdo con la reivindicación 1, conteniendo el poli((met)acrilato de uretano) (i)
- 20 A1.1) uno o varios compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo insaturado que se puede polimerizar por radicales,
 A1.2) uno o varios compuestos monoméricos y/o poliméricos distintos de A1.1),
 A1.3) uno o varios compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y adicionalmente al menos un grupo de efecto hidrofílicante y
- 25 A1.4) uno o varios poliisocianatos orgánicos.
3. Procedimiento para la preparación de espumas curadas por radiación de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** está contenido un componente A1.5) que es distinto de A1.1) a A1.3) y posee al menos una función amina.
4. Procedimiento para la preparación de espumas curadas por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el componente A1) contiene poli((met)acrilatos de uretano) (i) y el componente (ii) un diluyente reactivo con al menos un grupo que se puede polimerizar por radicales.
- 30
5. Procedimiento para la preparación de espumas curadas por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el contenido de grupos insaturados curables por radiación del componente A1) está entre 0,3 y 6,0 mol/kg en relación con la suma de las partes en peso de los constituyentes no acuosos del componente A1).
- 35
6. Procedimiento para la preparación de espumas curadas por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la formación de espuma se realiza mediante aporte de gas y/o mediante el efecto de energía de cizalla.
7. Procedimiento para la preparación de espumas curadas por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el material formado en espuma presenta antes del secado una densidad de espuma de 200 a 1000 g/l y después del secado, una densidad de espuma de 50 a 600 g/l.
- 40
8. Procedimiento para la preparación de espumas curadas por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el secado térmico (etapas 2 o 3) se realiza a de 25 a 150 °C.
9. Espumas curadas por radiación preparadas según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 que contienen al menos un poli((met)acrilato de uretano) (i) que contiene
- 45 A1.1) uno o varios compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo insaturado que se puede polimerizar por radicales,
 A1.2) uno o varios compuestos monoméricos y/o poliméricos distintos de A1.1),
 A1.3) uno o varios compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y adicionalmente al menos un grupo de efecto hidrofílicante y
- 50 A1.4) uno o varios poliisocianatos orgánicos.

10. Composiciones acuosas formadas en espuma curables por radiación A) que contienen los componentes

- A1) uno o varios aglutinantes acuosos curables por radiación,
- A2) uno o varios espesantes,
- A3) uno o varios estabilizantes de espuma,

5 **caracterizadas porque** como componente A1) está contenido al menos un poli((met)acrilato de uretano) (i) que contiene

A1.1) uno o varios compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo insaturado que se puede polimerizar por radicales,

A1.2) uno o varios compuestos monoméricos y/o poliméricos distintos de A1.1),

10 A1.3) uno o varios compuestos con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y adicionalmente al menos un grupo de efecto hidrofílicante y

A1.4) uno o varios poliisocianatos orgánicos.

11. Uso de las espumas curadas por radiación de acuerdo con la reivindicación 9 para el revestimiento de sustratos.

12. Sustratos revestidos con las espumas curadas por radiación de acuerdo con la reivindicación 9.