

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 970**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C09D 175/14 (2006.01)
C08F 283/00 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2011 PCT/EP2011/073087**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2012 WO12089538**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2011 E 11802359 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2658890**

54 Título: **Composiciones curables por radiación**

30 Prioridad:

27.12.2010 EP 10197038

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.12.2016

73 Titular/es:

**ALLNEX BELGIUM, S.A. (100.0%)
 Square Marie-Curie 11
 1070 Brussels, BE**

72 Inventor/es:

**TIELEMANS, MICHEL;
 VAN HOLEN, JURGEN;
 DECAUX, MARC y
 SALVIATO, JEAN-YVES**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 593 970 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

5 La presente invención se refiere a poliuretanos hidroxilfuncionales etilénicamente insaturados, a composiciones curables por radiación que comprenden los mismos y a su preparación. Las composiciones de la invención en particular son apropiadas para revestir madera, plástico y hormigón.

10 Se conoce desde hace mucho tiempo que las dispersiones de poliuretano curables por radiación proporcionan revestimientos para diversos sustratos tales como madera, plástico y metal, que muestran una buena resistencia mecánica y química, así como flexibilidad. Los poliuretanos etilénicamente insaturados se han preparado a partir de la terminación del extremo de prepolímero de poliuretano terminado en isocianato con monómeros etilénicamente insaturados o a partir de la extensión de la cadena de prepolímeros de poliuretano terminado en isocianato etilénicamente insaturados con poliamina o con agua. Tales prepolímeros se diluyen con disolventes orgánicos antes de la dispersión en agua, para reducir sus viscosidades. La necesidad de retirar estos disolventes de la dispersión basada en agua es una de las principales desventajas de estas conocidas composiciones.

15 El documento EP213846 describe composiciones curables por radiación que comprenden un poliuretano (A) etilénicamente insaturado de alto peso molecular y un poliuretano (B) etilénicamente insaturado de bajo peso molecular. Ambos están terminados en isocianato, teniendo el poliuretano de alto peso molecular la cadena extendida.

20 El documento US5556912 describe el secado físico de sistemas aglomerantes acuosos apropiados para revestimientos de base coloreada corriente y metálica para lacas de reparación de automóviles. Los prepolímeros descritos en el Ejemplo 1 no son poliuretanos según la presente invención.

El documento US20100210757 describe dispersiones acuosas curables por radiación basadas en acrilatos de poliuretano insaturados. Los prepolímeros ejemplificados en los Ejemplos 5-10 son todos poliuretanos terminados en isocianato.

25 En cada uno de los casos anteriores, los prepolímeros se preparan en presencia de un disolvente (típicamente acetona).

También se han descrito procedimientos libres de disolvente para la síntesis de dispersiones de poliuretano curables por radiación. En los documentos US5596065 y EP2143748, por ejemplo, se hacen reaccionar los últimos grupos isocianato libres de poliuretano terminado en isocianato etilénicamente insaturado de bajo peso molecular para dar grupos alofanato.

30 En el documento WO03046095, se prepara un polímero de poliuretano insaturado a partir de diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI) como un componente principal del prepolímero terminado en NCO intermedio. Partir de un prepolímero de poliuretano insaturado de bajo peso molecular terminado en hidroxilo en lugar de partir de un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato es otra manera de obtener poliuretanos curables por radiación libres de disolvente, véase, por ejemplo, el documento US5990192.

35 El método descrito aquí tiene la ventaja de que el prepolímero es menos sensible a la humedad y tiene una mejor estabilidad al almacenamiento, ya que no contiene grupos isocianato libres.

Sorprendentemente sin embargo, las dispersiones de poliuretano curables por radiación que comprenden dichos prepolímeros de poliuretano terminados en hidroxilo preparados según un procedimiento libre de disolvente dieron como resultado películas con muy pobres propiedades de liberación de agua.

40 En este contexto ahora proporcionamos un poliuretano (I) terminado en hidroxilo etilénicamente insaturado obtenido haciendo reaccionar (i) por lo menos un compuesto (A) etilénicamente insaturado que contiene por lo menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato y por lo menos un grupo etilénicamente insaturado; con (ii) por lo menos un componente (B) de alcohol saturado que comprende, más en particular, que consiste en: (iia) por lo menos un compuesto (B1) hidroxilado saturado que contiene grupos hidrófilos capaces de volver el poliuretano dispersable en medio acuoso ya sea directamente o después de la reacción con un agente de neutralización para proporcionar una sal, y por lo menos un compuesto (B2) que se selecciona de poliesterpolialcoholes (B21) saturados y/o de policarbonatopolialcoholes (B22) saturados; y/o (iib) por lo menos un compuesto (B3) que se selecciona de poliesterpolialcoholes (B31) saturados que contienen restos de compuesto (B1) y/o de policarbonatopolialcoholes (B32) saturados que contienen restos de compuesto (B1), y, opcionalmente, uno o más de los compuestos (B1) y/o (B2); (iii) opcionalmente, por lo menos un compuesto (C) etilénicamente insaturado que contiene esencialmente un (o un) grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato; y con (iv) por lo menos un poliisocianato (D). Preferentemente, los grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato son grupos hidroxilo. Preferentemente, los poliuretanos (I) de la invención se preparan según un procedimiento que está substancialmente libre de disolventes, más en particular está totalmente libre de disolvente.

55 Por "obtenido por" se entiende designar en particular, que los poliuretanos (I) de la invención se obtienen por un

procedimiento que consiste esencialmente en hacer reaccionar los compuestos (A), (B), (D) y el compuesto opcional (C). En otras palabras, ventajosamente las cantidades (típicamente expresadas en % en peso) de compuestos (A), (B), (D) y del compuesto opcional (C) que se usan para preparar el poliuretano (I) según la invención suman 100%.

Por "poliuretano" se entiende un uretano que tiene por lo menos dos grupos carbamato.

- 5 Por "terminado en hidroxilo" se entiende designar que el poliuretano (I) de la invención tiene grupos hidroxilo libres y que el número de estos grupos hidroxilo libres es mayor que el número de grupos isocianato libres.

Por "grupos etilénicamente insaturados" se entiende designar en la presente invención grupos con uno o más dobles enlaces carbono-carbono, que bajo la influencia de la irradiación y/o un (foto)iniciador se pueden someter a polimerización por radicales. Los grupos etilénicamente insaturados polimerizables se escogen generalmente de grupos (met)acrílicos. En la presente invención, el término "(met)acrilo" se ha de entender que incluye compuestos tanto de acrílico como de metacrilo o derivados, así como sus mezclas. Los grupos acrílicos son generalmente preferidos.

10

Por "polialcohol" se entiende en la presente invención un compuesto que contiene en promedio más de 1 grupo hidroxilo por molécula. Típicamente, un polialcohol tal como se usa en la invención contiene un promedio de por lo menos 1,5 grupos hidroxilo, preferentemente por lo menos 1,8 grupos hidroxilo. Generalmente, el polialcohol contiene por lo menos 2 grupos hidroxilo.

15

En el compuesto A, los por lo menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con un isocianato son, preferentemente, grupos hidroxilo. Los compuestos A típicamente se seleccionan del grupo que consiste en (met)acrilatos de poliéster que contienen grupos hidroxilo, (met)acrilatos de poliepoxi que comprenden grupos hidroxilo, y sus mezclas.

20

Los compuestos (A) apropiados son, por ejemplo, los obtenidos de la reacción de compuestos de diglicidilo con ácido (met)acrílico. Sus ejemplos incluyen los compuestos de diglicidilo alifáticos derivados de alfa-omega-dialcoholes que tienen de 4 a 12 átomos de carbono o derivados de polioxialquilenodialcoholes, especialmente polietilenglicol, polipropilenglicol o sus mezclas que contienen grupos oxialquilenos. Se da preferencia, por ejemplo, a 1,4-butanodiol-diglicidil-éter, 1,6-hexanodiol-diglicidil-éter, ciclohexanodimetanol-diglicidil-éter, polietilenglicol-diglicidil-éter, polipropilenglicol-diglicidil-éter, (bisfenol A)-diglicidil-éter, (bisfenol F)-diglicidil-éter, (bisfenol A hidrogenado)-diglicidil-éter, (bisfenol F hidrogenado)-diglicidil-éter, y sus equivalentes etoxilados y/o propoxilados. También es posible usar ésteres de diglicidilo, tales como hexahidroftalato de diglicidilo. También se pueden usar ésteres de diglicidilo, tales como ftalato de diglicidilo, N,N-diglicidil-anilina, N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina. Se prefieren (bisfenol A)-diglicidil-éter, (bisfenol F)-diglicidil-éter, y sus equivalentes etoxilados y/o propoxilados. Corresponden a (met)acrilatos de poliepoxi que contienen grupos hidroxilo. Los compuestos obtenidos a partir de la esterificación parcial de polialcoholes polihidroxiados alifáticos y/o aromáticos con ácido (met)acrílico y que tienen una funcionalidad hidroxilo media residual de por lo menos 2,0 en la molécula, también se pueden usar. Corresponden a (met)acrilatos de poliéster que comprenden grupos hidroxilo. En este contexto, también es posible usar como polialcoholes polihidroxiados los productos de reacción de tales polialcoholes con óxido de etileno y/u óxido de propileno o sus mezclas, o productos de reacción de estos polialcoholes con lactonas, que se unen a estos polialcoholes en una reacción de apertura del anillo. Los ejemplos de lactonas apropiadas son butirólactona y, en particular, ϵ -caprolactona. Se prefieren los polialcoholes alcoxiados que tienen no más de dos grupos alcoxi por funcionalidad hidroxilo y polialcoholes modificados con ϵ -caprolactona.

25

30

35

Es conocido por los expertos en la técnica que la (met)acrilación de polialcoholes tales como glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, di-trimetilolpropano o di-pentaeritritol avanza hasta una mezcla de mono-, di-, tri-acrilato y hasta tetra-, penta- y hexa-acrilato para los polialcoholes más funcionalizados, y que una posible forma de caracterizar la mezcla es medir su valor de hidroxilo. Los ejemplos son monoacrilato de glicerol, monoacrilato de trimetilolpropano, di-acrilato de pentaeritritol, di-acrilato de di-trimetilolpropano, tetra-acrilato de di-pentaeritritol y sus equivalentes polietoxilados y/o polipropoxilados.

40

45

El compuesto (B1) en la presente invención es un compuesto hidroxilado saturado que contiene grupos hidrófilos capaces de volver el poliuretano dispersable en medio acuoso ya sea directamente o después de la reacción con un agente neutralizante para proporcionar una sal. Típicamente el compuesto (B1) contiene por lo menos un grupo hidroxilo y preferentemente por lo menos dos grupos hidroxilo. En el compuesto (B1) los grupos hidrófilos capaces de volver el poliuretano dispersable en medio acuoso pueden ser de naturaleza iónica y/o no iónica. Preferentemente son de naturaleza iónica, más preferentemente son grupos aniónicos, y más preferentemente son grupos ácidos o sus sales. Los ejemplos de grupos ácidos apropiados incluyen grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico y/o ácido fosfónico. Las sales apropiadas son carboxilatos, sulfonatos y/o fosfonatos.

50

Los ejemplos de contraiones apropiados son amonio, trimetilamonio, trietilamonio, sodio, potasio, litio y similares. La estabilización no iónica se proporciona a menudo por restos hidrófilos que incluyen poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), o copolímeros de bloques preparados a partir de ellos. Los grupos hidrófilos preferidos son los grupos ácido carboxílico y sus sales.

55

Los compuestos (B1) son por lo tanto típicamente compuestos hidrófilos.

Típicamente los compuestos (B1) son ácidos hidroxicarboxílicos saturados que contienen por lo menos un grupo hidroxilo y por lo menos un grupo ácido carboxílico. En general, el número de grupos hidroxilo en dicho compuesto es por lo menos dos y preferentemente como mucho tres. En general, el número de grupos ácido carboxílico en dicho compuesto es como mucho tres. Preferentemente, el ácido hidroxicarboxílico en cuestión es un ácido hidroxicarboxílico alifático saturado que tiene por lo menos un grupo hidroxilo. Particularmente preferidos son los ácidos mono-, di- y/o tri-carboxílicos alifáticos saturados que tienen por lo menos un grupo hidroxilo por molécula. Los más preferidos son ácidos mono-carboxílicos alifáticos saturados que contienen por lo menos uno, a menudo por lo menos dos grupos hidroxilo.

Los ácidos (B1) hidroxicarboxílicos alifáticos saturados apropiados, por ejemplo, están representados por la fórmula general $(HO)_xR(COOH)_y$, en la que R representa un resto hidrocarbonado lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, en la que x es un número entero de 1 a 3 e y es un número entero de 1 a 3. Típicamente, la suma de x + y es como mucho 5. Los ejemplos de estos ácidos hidroxicarboxílicos incluyen ácido cítrico, ácido maleico, ácido láctico y ácido tartárico. Se prefieren los ácidos hidroxicarboxílicos en los que y=1 en la fórmula general anterior. Los más preferidos son los ácidos α,α -dimetilolcanoicos, en los que x=2 e y=1 en la fórmula general anterior, como por ejemplo, ácido 2,2-dimetilolpropiónico y/o ácido 2,2-dimetilolbutanoico.

Los compuestos (B2) en la invención se pueden ser seleccionar de poliesterpolialcoholes (B21) saturados y/o de policarbonatopolialcoholes saturados (B22).

Los poliesterpolialcoholes saturados apropiados (B21) son los productos de reacción terminados en hidroxilo de alcoholes polihidroxilados, preferentemente alcoholes dihidroxilados con ácidos policarboxílicos, preferentemente ácidos dicarboxílicos, sus anhídridos correspondientes, o sus ésteres, así como los obtenidos de la polimerización por apertura del anillo de lactonas. Los ácidos policarboxílicos que se pueden usar para la formación de estos poliesterpolialcoholes (B21) pueden ser alifáticos, cicloalifáticos y/o heterocíclicos y pueden, opcionalmente, estar substituidos. Los ácidos policarboxílicos aromáticos opcionalmente substituidos también se pueden usar, ya que es generalmente conocido que los dobles enlaces carbono-carbono contenidos en los anillos aromáticos son inertes durante el curado por radiación. Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos que se pueden usar son ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido hexahidroftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido orto-ftálico, ácido tetracloroftálico, ácido 1,5-naftalenodi carboxílico, ácido tetrahidroftálico, ácido trimelítico, ácido trimésico y ácido piromelítico, dímeros de ácido graso saturado, o sus mezclas (de cualquiera de éstos). Los alcoholes polihidroxilados que se usan preferentemente para la preparación de los poliesterpolialcoholes (B21) incluyen etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dibutilenglicol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, aductos de óxido de etileno o aductos de óxido de propileno de bisfenol A o bisfenol A hidrogenado, y sus mezclas (de cualquiera de éstos). También se pueden usar trialcoholes o tetraalcoholes tales como glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, di-trimetiloletano, di-trimetilolpropano y pentaeritritol. Son particularmente preferidos los poliesterpolialcoholes (B21) preparados a partir de la policondensación de neopentilglicol y ácido adípico.

Típicamente, los poliesterpolialcoholes saturados (B21) usados en la presente invención tienen un peso molecular promedio en peso (Mw) de entre 500 y 5.000 dalton. Generalmente, el Mw de estos compuestos es por lo menos 700 dalton. Generalmente, el Mw de estos compuestos es como mucho 4.000, más preferentemente como mucho 3.000 dalton. El Mw se calcula aquí típicamente según la siguiente fórmula: $Mw = 56 * \text{funcionalidad} * 1.000 / IOH$ medido, en el que "IOH" representa el valor de hidroxilo y "funcionalidad" representa el número de grupos OH por molécula.

Los policarbonatopolialcoholes (B22) saturados apropiados incluyen los productos de reacción de dialcoholes tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol o tetraetilenglicol con fosgeno, o con uno o más de los siguientes: carbonatos de dialquilo (por ejemplo, carbonato de dimetilo), carbonatos de diarilo (tales como carbonato de difenilo), o carbonatos cíclicos (tales como carbonato de etileno y/o propileno).

Típicamente, los policarbonatopolialcoholes (B22) saturados usados en la presente invención tienen un peso molecular promedio en peso (Mw) de entre 500 y 5.000 dalton. Generalmente, el Mw de estos compuestos es por lo menos 700 dalton. Generalmente, el Mw de estos compuestos es como mucho 4.000, más preferentemente como mucho 3.000 dalton. El Mw se calcula aquí como se describe anteriormente.

Los compuestos (B3) en la invención se pueden seleccionar de poliesterpolialcoholes (B31) saturados que contienen restos de compuesto (B1) y/o de policarbonatopolialcoholes (B32) saturados que contienen restos de compuesto (B1), opcionalmente usados en combinación con uno o más de los compuestos (B1) y/o los compuestos (B2). Por "restos" se entiende en particular unidades monoméricas. Preferentemente el compuesto (B3) se selecciona de (o consiste en) uno o más compuestos (B31), usados solos o en combinación con uno o más de los compuestos (B1) y/o (B2). Los compuestos (B31) se pueden preparar a partir de los mismos polialcoholes polihidroxilados y ácidos policarboxílicos como se describe anteriormente para los compuestos (B21). Un ejemplo típico de un compuesto (B31) es el producto de policondensación de ácido adípico, de ácido 2,2-dimetilolpropiónico y de neopentilglicol con preferentemente un valor de hidroxilo de alrededor de 168 y, preferentemente, un valor de ácido de alrededor de 56.

- 5 En lo anterior, los poliesterpolialcoholes (B31) ventajosamente son diferentes de los poliesterpolialcoholes (B21) y los policarbonatopoliálcoholes (B32) ventajosamente son diferentes de los policarbonatopoliálcoholes (B22). En una primera variante de la invención, el componente (B) de alcohol saturado usado en la preparación del poliuretano (I) comprende, más en particular consiste en, por lo menos un compuesto (B1) hidroxilado saturado que contiene grupos hidrófilos capaces de volver el poliuretano dispersable en medio acuoso ya sea directamente o después de la reacción con un agente neutralizante para proporcionar una sal y en por lo menos un compuesto (B2) que se selecciona de poliesterpolialcoholes (B21) saturados y/o de policarbonatopoliálcoholes (B22) saturados. En esta primera variante cada uno de los compuestos (B1) y (B2) se pueden añadir por separado, pero en general se añaden en forma de una mezcla o en forma de una suspensión.
- 10 En una segunda variante de la invención, el componente (B) de alcohol saturado usado en la preparación del poliuretano (I) comprende, más en particular, consiste en, por lo menos un compuesto (B3) que se selecciona de poliesterpolialcoholes (B31) saturados que contienen restos de compuesto (B1) y/o de policarbonatopoliálcoholes (B32) saturados que contienen restos de compuesto (B1), opcionalmente usados en combinación con uno o más de los compuestos (B1) y/o (B2).
- 15 En una tercera variante de la invención, el componente (B) de alcohol saturado (B) comprende, más en particular, consiste en, por lo menos un componente de alcohol según la primera variante y por lo menos un componente de alcohol según la segunda variante.
- 20 En una cuarta y particular variante de la invención, el componente (B) de alcohol saturado comprende, más en particular, consiste en, por lo menos un compuesto (B1), por lo menos un compuesto (B2) y, opcionalmente, por lo menos un compuesto (B3).
- 25 Se proporciona como tal un poliuretano (I) terminado en hidroxilo etilénicamente insaturado obtenido haciendo reaccionar (i') por lo menos un compuesto (A) etilénicamente insaturado que contiene por lo menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato y por lo menos un grupo etilénicamente insaturado; con (ii') por lo menos un compuesto (B1) hidroxilado que contiene grupos hidrófilos capaces de volver el poliuretano dispersable en medio acuoso saturado, ya sea directamente o después de la reacción con un agente neutralizante para proporcionar una sal; (iii') por lo menos un compuesto (B2) que se selecciona de poliesterpolialcoholes saturados (B21) y/o de policarbonatopoliálcoholes saturados (B22); (iv') opcionalmente, por lo menos un compuesto (B3) que se selecciona de poliesterpolialcoholes saturados (B31) que contienen restos de compuesto (B1) y/o de policarbonatopoliálcoholes (B32) saturados que contienen restos de compuesto (B1); (v') opcionalmente, por lo menos un compuesto (C) etilénicamente insaturado que contiene esencialmente un (o un) grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato; y (vi') por lo menos un poliisocianato (D).
- 30 Preferentemente, los grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato son grupos hidroxilo. Para todas y cada una de estas variantes, se han dado anteriormente los compuestos preferidos (B1), (B21), (B22), (B31) y (B32).
- 35 En cada una y cualquiera de estas variantes, típicamente el componente (B) se usa en una cantidad de 10 a 40% en peso, respecto al peso total del poliuretano (I).
- 40 En cada una y cualquiera de estas variantes, la "parte de poliéster y/o policarbonato saturado" de los compuestos (B2) + (B3) representa por lo menos 3% en peso, con relación al peso total del poliuretano (I). Típicamente esta parte representa por lo menos 5% en peso, preferentemente por lo menos 10% en peso, con relación al peso total del poliuretano (I). Dependiendo del caso, la expresión "parte de poliéster y/o policarbonato saturado" se refiere a compuestos (B2), a la parte de poliéster y/o policarbonato saturado de compuestos (B3), o a ambos.
- 45 De este modo, típicamente la suma de los porcentajes en peso de los compuestos (B2) y del poliéster saturado en el caso de la parte de policarbonato saturado de los compuestos (B3), es de por lo menos 3% en peso, con relación al peso total del poliuretano (I). Más típicamente esta suma representa por lo menos 5% en peso, preferentemente por lo menos 10% en peso.
- 50 En una realización según la invención, el componente (B) comprende, más en particular, consiste en, por lo menos un compuesto (B1), por lo menos un compuesto (B2), y opcionalmente por lo menos un compuesto (B3), en el que los compuestos (B2) típicamente se usan en una cantidad de por lo menos 3% en peso, con relación al peso total del poliuretano (I). Típicamente esta cantidad es de por lo menos 5% en peso, preferentemente por lo menos 10% en peso. En esta realización, la cantidad total de los compuestos (B2) y de los compuestos (B3) si están presentes típicamente es de por lo menos 5% en peso, con relación al peso total del poliuretano (I). Típicamente esta cantidad es de por lo menos 10% en peso, preferentemente por lo menos 15% en peso.
- 55 En otra realización según la invención, el componente (B) comprende, más en particular, consiste en, por lo menos un compuesto (B3), y opcionalmente por lo menos uno de los compuestos (B1) y/o (B2), en el que la cantidad total de los compuestos (B3) y de los compuestos (B2) si están presentes es por lo menos 5% en peso, con relación al peso total del poliuretano (I). Típicamente esta cantidad es por lo menos 10% en peso, preferentemente por lo menos 15% en peso.

Por un compuesto (C) etilénicamente insaturado que contiene esencialmente un grupo funcional capaz de reaccionar con un isocianato se entiende designar en la presente invención compuestos que contienen un grupo funcional nucleófilo capaz de reaccionar con un isocianato y por lo menos una función etilénicamente insaturada tal como grupos (met)acrílicos y/o alílicos. Los grupos insaturados son preferentemente grupos (met)acrílicos. Los grupos acrílicos son particularmente preferidos. En general, los grupos funcionales capaces de reaccionar con un isocianato son grupos hidroxilo. Los compuestos (C) preferidos son compuestos monohidroxi de (met)acrilóilo, más particularmente compuestos monohidroxi de poli(met)acrilóilo. Por "poli" se entiende que el compuesto tiene por lo menos dos funciones (met)acrilóilo. Por (met)acrilóilo se entiende acrilóilo, (met)acrilóilo y sus mezclas. Los grupos acrilóilo de nuevo son preferidos. Los compuestos útiles incluyen los productos de esterificación de polialcoholes alifáticos y/o aromáticos con ácido (met)acrílico que tienen una funcionalidad hidroxilo media residual de alrededor de 1. Los productos de esterificación parcial de ácido (met)acrílico con polialcoholes tri-, tetra-, penta- o hexahidroxilados o sus mezclas son los preferidos. En este contexto, también es posible usar productos de reacción de tales polialcoholes con óxido de etileno y/u óxido de propileno o sus mezclas, o productos de reacción de tales polialcoholes con lactonas, que se unen a estos polialcoholes en una reacción de apertura del anillo. Los ejemplos de lactonas apropiadas son butirólactona y, en particular, ϵ -caprolactona. Estos polialcoholes modificados o no modificados se esterifican parcialmente con ácido acrílico, ácido metacrílico o sus mezclas hasta que se alcanza la funcionalidad hidroxilo residual deseada. Los compuestos apropiados son los ésteres (met)acrílicos con polialcoholes lineales y ramificados en los que por lo menos una funcionalidad hidroxilo permanece libre, como (met)acrilatos de hidroxialquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo. Las moléculas preferidas en esta categoría son (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo. Particularmente preferidos son los compuestos que comprenden por lo menos dos funciones (met)acrilóilo tales como diacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de ditrimetilolpropano, pentacrilato de dipentaeritritol y sus equivalentes (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados. Los más preferidos son diacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilolpropano, y sus mezclas, así como sus equivalentes (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados. Particularmente preferido es el diacrilato de glicerol propoxilado (con, por ejemplo, IOH~179).

Por un compuesto (D) de poliisocianato se entiende designar compuestos orgánicos que comprenden por lo menos dos grupos isocianato. El compuesto de poliisocianato comprende usualmente no más de tres grupos isocianato. El poliisocianato puede ser un poliisocianato aromático y/o un poliisocianato (ciclo)alifático. Se prefieren los poliisocianatos (ciclo)alifáticos. Por (ciclo)alifático se entiende alifático, cicloalifático, o sus mezclas. Los más preferidos son isocianatos alifáticos.

Los ejemplos no exhaustivos de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos son 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1,1'-metileno-bis[4-isocianatociclohexano] (H12MDI), 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona, (IPDI)). Los poliisocianatos alifáticos que contienen más de dos grupos isocianato son, por ejemplo, los derivados de diisocianatos anteriormente mencionados como biuret y trímero de 1,6-diisocianatohexano. El compuesto de poliisocianato es preferentemente un diisocianato y lo más preferentemente es 1,6-diisocianatohexano.

Generalmente, el compuesto (A) se usa en una cantidad de 25 a 65% en peso, con relación al peso total del poliuretano (I). Preferentemente, esta cantidad es por lo menos 40% en peso, más preferentemente por lo menos 50% en peso. Preferentemente esta cantidad es como mucho 60% en peso.

Generalmente, el componente (B) se usa en una cantidad de 10 a 40% en peso, con relación al peso total del poliuretano (I). Preferentemente, esta cantidad es por lo menos 15% en peso y preferentemente como mucho 35% en peso.

Generalmente, el compuesto opcional (C) se usa en una cantidad de 0-20% en peso, con relación al peso total del poliuretano (I). Cuando está presente, esta cantidad es típicamente por lo menos 0,01% en peso, a menudo por lo menos 0,1% en peso.

Generalmente, el compuesto (D) se usa en una cantidad de 15 a 40% en peso, con relación al peso total del poliuretano (I). Preferentemente esta cantidad es como mucho 35% en peso, más preferentemente como mucho 25% en peso.

Ventajosamente, las cantidades de los compuestos (A), (B), (D) y del compuesto opcional (C) que se usan para preparar el poliuretano (I) según la invención suman hasta 100% y, normalmente, los compuestos (A), (B) y el compuesto opcional (C) se usan en exceso estequiométrico con respecto a los compuestos (D) para preparar un poliuretano (I) terminado en OH. En general los compuestos (A), (B), (D) y el compuesto opcional (C) se usan en cantidades tales que la relación entre los grupos NCO (isocianato) y entre los grupos reactivos capaces de reaccionar con dichos grupos NCO (tales como los grupos hidroxilo) está por debajo de 1. Preferentemente, la relación entre ambos tipos de grupos está entre 0,5 y 0,95, más preferentemente entre 0,6 y 0,9, incluso más preferentemente esta relación está entre 0,7 y 0,8.

El poliuretano (I) según la invención tiene típicamente un valor de hidroxilo de entre 5 y 60 mg de KOH/g, más preferentemente entre 10 y 40 mg de KOH/g. Típicamente, el valor de hidroxilo es como mucho 60 mg de KOH/g, más típicamente como mucho 45 mg de KOH/g. Típicamente, el valor de hidroxilo es por lo menos 10 mg de KOH/g.

El valor de hidroxilo del poliuretano (I) se calcula lo más típicamente teóricamente en base a las cantidades de compuestos (A), (B), (D) y del compuesto opcional (C) usados para realizar la síntesis.

5 El poliuretano (I) según la invención tiene típicamente un peso molecular promedio en peso (Mw) de entre 3.000 y 30.000 dalton. Generalmente, el Mw de este compuesto es por lo menos 5.000 dalton. Generalmente, el Mw de este compuesto es como mucho 25.000 dalton.

El poliuretano (I) según la invención tiene típicamente un peso molecular promedio en número (Mn) de entre 1.500 y 15.000 dalton. En general, el Mn de este compuesto es de por lo menos 2.500 dalton. En general, el Mn de este compuesto es como mucho 13.000 dalton.

10 Los pesos moleculares del poliuretano (I) se miden por cromatografía de permeación de gel (GPC) usando patrones de poliestireno para la calibración. Las muestras entonces típicamente se disuelven en tetrahidrofurano (THF), y se inyectan a 40°C en una columna 3xPLgel 5µm Mixed-D LS de 300x7,5 mm con un intervalo de Mw de 162 a 377.400 dalton que se calibra con patrones de poliestireno con un intervalo de Mw de 200 a 400.000 dalton. Se usa aquí THF como disolvente y un detector de índice de refracción como detector.

15 Típicamente, el poliuretano (I) de la invención es un poliuretano dispersable en agua. Por dispersable en agua se entiende aquí un poliuretano que, cuando se mezcla con agua o un medio acuoso, es capaz de formar un sistema de dos fases de partículas en agua. El sistema de dos fases es típicamente una dispersión homogénea estable de partículas en agua.

20 La presente invención también se refiere a la composición curable por radiación que comprende por lo menos un poliuretano (I) terminado en hidroxilo etilénicamente insaturado de la invención. Típicamente, la composición curable por radiación es una composición acuosa curable por radiación, más en particular una dispersión de poliuretano curable por radiación.

Las composiciones según la invención se obtienen preferentemente por un procedimiento que comprende

- una primera etapa que comprende la reacción de compuestos (A) a (D) como se describe anteriormente para formar un prepolímero de poliuretano terminado en hidroxilo etilénicamente insaturado (I),
- 25 - una segunda etapa opcional que comprende la reacción con un agente de neutralización para convertir los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (B1) en sales aniónicas, y
- una etapa que comprende la dispersión en un medio acuoso (normalmente agua) del prepolímero de poliuretano obtenido después de la primera o segunda etapa.

30 Este procedimiento se puede llevar a cabo por reacción de un exceso estequiométrico de los compuestos (A) a (C) con los compuestos (D), preferentemente en condiciones substancialmente anhidras y a una temperatura entre 30°C y 130°C, más preferentemente entre 50°C y 100°C, hasta que la reacción entre los grupos isocianato y los grupos reactivos con isocianato se completa substancialmente. El contenido de isocianato se puede seguir por valoración con una amina. La valoración típicamente se hace según la ASTM D 2572-87. Preferentemente, el nivel de moléculas de poliisocianato libre, especialmente los grupos isocianato libres que quedan después de la reacción es tan bajo como sea posible. Preferentemente esta cantidad está entre 0 y 0,1% basado en el peso del poliuretano (I),

35 preferentemente entre 0 y 0,05%. Por porcentaje se entiende aquí gramos de grupos NCO por cada 100 gramos de poliuretano (I).

40 Al final de la primera etapa se obtiene un prepolímero (I) de poliuretano terminado en hidroxilo etilénicamente insaturado. Tal prepolímero de poliuretano terminado en hidroxilo típicamente se obtiene mediante el uso de los compuestos (A) a (D) en cantidades tales que la relación entre los grupos NCO (isocianato) y los grupos que reaccionan con dichos grupos NCO (tales como grupos hidroxilo) está por debajo de 1. Preferentemente, la relación entre ambos tipos de grupos está entre 0,5 y 0,95, más preferentemente entre 0,6 y 0,9, incluso más preferentemente esta relación está entre 0,7 y 0,8.

45 La reacción se puede facilitar por la adición de 5 a 50%, preferentemente de 15 a 30%, en peso de un disolvente para reducir la viscosidad del prepolímero. El disolvente es, preferentemente, acetona o metiletilcetona. Durante este procedimiento, es común el uso de catalizadores para acelerar la reacción de los isocianatos con los grupos reactivos con isocianatos (tales como grupos hidroxilo) y el uso de inhibidores para evitar la reacción de radicales de las insaturaciones reactivas.

50 La reacción se puede llevar a cabo usando un procedimiento de una sola etapa (en el que todos los reactivos se mezclan entre sí). También es posible en el marco de esta invención el uso de un procedimiento secuencial durante el que los compuestos (A) a (D) se añaden progresivamente en dos o varias porciones o con una alimentación continua. La razón de esto es un mejor control de la exotermia de la reacción, especialmente cuando no está presente disolvente.

En una realización preferida de la invención no se usa disolvente en absoluto. Una ventaja de la presente invención

es que los poliuretanos (I) y las composiciones que contienen tales poliuretanos (I) se pueden preparar según un procedimiento que está completamente libre de disolventes.

En general, el prepolímero obtenido después de la reacción de los compuestos (A) a (D) se dispersa en un medio acuoso mediante la adición del prepolímero lentamente en agua o en sentido inverso por la adición de agua al prepolímero. Usualmente esta dispersión avanza mezclando con alta cizalladura. Usualmente la dispersión requiere la neutralización (preliminar) de los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (B1), tales como los grupos ácido carboxílico proporcionados por un ácido hidroxicarboxílico alifático, en sales. Esto se hace generalmente añadiendo un agente neutralizante orgánico o inorgánico, o sus mezclas, al prepolímero o al agua. Los agentes de neutralización apropiados incluyen aminas terciarias orgánicas volátiles, tales como trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-metilpirrolidina y N-metilpiperidina; aminas terciarias que contienen hidroxilo, tales como trietanolamina, N-metildietanolamina, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol (DMAMP 80 de Angus); y bases inorgánicas no volátiles que comprenden cationes de metales monovalentes, preferentemente metales alcalinos, tales como litio, sodio y potasio, y aniones tales como hidróxidos, hidruros, carbonatos y bicarbonatos que no permanecen en la dispersión como tales. La cantidad total de estos agentes neutralizantes se puede calcular según la cantidad total de grupos ácidos a neutralizar.

En general del 50% al 100% de los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (B1), que típicamente son grupos ácido carboxílico, se convierten en grupos de sal iónica en dicha segunda etapa opcional. Preferentemente, esta cantidad es por lo menos 70%, más preferentemente por lo menos 80%.

Cuando está precedida por una etapa de neutralización, la dispersión en agua va inmediatamente después de la neutralización. La etapa de dispersión puede ir seguida por una etapa de retroextracción para retirar los disolventes volátiles si están presentes en absoluto. En general, después de la formación de la dispersión del poliuretano y cuando contiene un disolvente volátil con un punto de ebullición por debajo de 100°C, la dispersión de polímero se retroextrae. Esto se hace generalmente a presión reducida y a una temperatura entre 20 y 90°C, preferentemente de 40 a 60°C. La retroextracción en general se lleva a cabo hasta que el disolvente residual cae por debajo de 0,5% en peso de la dispersión de agua, preferentemente por debajo de 0,15% en peso de la dispersión en agua. En una realización preferida de la invención, sin embargo, no se usa ningún disolvente, eliminando la necesidad de dicha etapa de retroextracción.

Las composiciones de la invención, en particular las dispersiones de poliuretano curables por radiación de la invención, comprenden típicamente por lo menos 20% en peso, más preferentemente por lo menos 25% en peso, más preferentemente por lo menos 30% en peso, con relación al peso total de la composición, de por lo menos un poliuretano (I) de la invención.

Las composiciones de la invención opcionalmente pueden comprender además por lo menos un compuesto (E) etilénicamente insaturado polimerizable que preferentemente no contiene substancialmente grupos reactivos que pueden reaccionar con grupos isocianato tales como grupos hidroxilo. Aunque el compuesto (E) puede contener algunos grupos hidroxilo residuales, pero la cantidad de estos grupos típicamente es suficientemente baja de modo que no influirá en las propiedades del poliuretano (I). Típicamente los compuestos (E), que en general son compuestos de (met)acrililo, tienen un valor de hidroxilo de menos de 25, más típicamente menos de 15. Tales compuestos se denominan de aquí en adelante adicionalmente compuestos que contienen "no-hidroxilo". Típicamente los compuestos (E) tiene un contenido de agua por debajo de 0,2%, más típicamente por debajo de 0,1% en peso tal como se mide vía un método de valoración de Karl Fisher.

Típicamente este compuesto (E) opcional es un "no-hidroxilo" que contiene compuesto de (met)acrililo que preferentemente se selecciona de compuestos (met)acrilados que comprenden uno o más grupos (met)acrililo, más en particular uno o más grupos acrililo. Los ejemplos de tales compuestos (E) incluyen (met)acrilatos de uretano, (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos (met)acrílicos y (met)acrilatos de bajo peso molecular, así como sus mezclas. Por (met)acrilatos de menor peso molecular se entiende (met)acrilatos que tienen un peso molecular de como mucho 1.000, preferentemente como mucho de 500. Los pesos moleculares de tales compuestos de peso molecular más bajo normalmente son calculados, pero también se podrían medir por cromatografía de permeación de gel (GPC) como se describe anteriormente.

En una primera variante de la invención, el compuesto opcional (E) se selecciona de compuestos (met)acrilados que comprenden por lo menos dos grupos (met)acrílicos y como mucho otro grupo funcional. Por otro se entiende aquí diferente de (met)acrililo y diferente de hidroxilo. Particularmente preferidos son los productos de esterificación de ácido (met)acrílico con polialcoholes que comprenden por lo menos 2 grupos hidroxilo, teniendo dichos productos de esterificación una funcionalidad hidroxilo media residual de como mucho 0,2, preferentemente menos de 0,1. Particularmente preferidos son los compuestos no alcoxilados. El compuesto (E) a continuación, se selecciona preferentemente de di-(met)acrilato de hexanodiol, tri-(met)acrilato de trimetilolpropano, tri-(met)acrilato de glicerol, tetra-(met)acrilato de pentaeritritol, tetra-(meta)acrilato de di-trimetilolpropano, hexa-(met)acrilato de di-pentaeritritol y sus mezclas. Particularmente preferidos son tri-(met)acrilato de trimetilolpropano y tetra(met)acrilato de pentaeritritol.

En una segunda variante de la invención, el compuesto (E) se selecciona de compuestos (met)acrilados alcoxilados. Los compuestos preferidos son compuestos etoxilados y/o propoxilados. Más preferidos son los compuestos que

tienen un grado de alcoxilación de 0,3 a 3 por grupo hidroxilo.

5 Se prefieren particularmente compuestos (met)acrilados que comprenden por lo menos dos grupos (met)acrilo, especialmente los productos de esterificación de ácido (met)acrílico con polialcoholes alcoxilados que comprenden por lo menos 2 grupos hidroxilo y de 0,3 a 3 grupos alcoxi por grupo hidroxilo. El compuesto (E) a continuación, se selecciona preferentemente de tri-(met)acrilatos de glicerol alcoxilados y tri-(met)acrilatos de trimetilolpropano alcoxilados como tri-(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado.

En una tercera variante según la invención, se usa una mezcla de por lo menos un compuesto (E) según la primera variante y por lo menos un compuesto (E) según la segunda variante.

10 El compuesto opcional (E) se puede añadir durante o después de la formación del poliuretano (I) de la invención. El compuesto opcional (E) cuando se añade, en general se añade antes de la adición del poliisocianato (D) o después de la conversión del isocianato en uretano. Se prefiere la adición al final de la conversión.

La cantidad del compuesto opcional (E) usado está generalmente entre 0 y 40% en peso, con relación a la cantidad total de poliuretano (I) y de compuestos (E). Preferentemente, esta cantidad es por lo menos 15% en peso y preferentemente como mucho 25% en peso.

15 El poliuretano (I) de la invención típicamente está presente en una cantidad entre 60 y 100% en peso, con relación a la cantidad total de poliuretano (I) y de compuestos (E).

Las composiciones de la invención pueden comprender adicionalmente cualquiera de los ingredientes adicionales típicamente usados en la técnica.

20 Las composiciones curables por radiación según la presente invención pueden, por ejemplo, ser objeto de reacciones de reticulación adicionales debido a la presencia de funciones hidroxilo y otras posibles funciones reactivas presentes en el poliuretano (I) y/o en los compuestos externos, incluyendo oligómeros y polímeros. Las funciones reactivas apropiadas incluyen: grupos isocianato, isocianato bloqueado, aziridina, carbodiimida, alcoxisilano, acetoacetoxi, carbonilo y epoxi. Los reticulantes externos apropiados que se pueden, por tanto, añadir son poliisocianatos (bloqueados), poliaziridinas, policarbodiimidias, sales metálicas como carbonato de amonio y circonio, poliepóxidos y polialcoxisilanos.

25 Los reticulantes se pueden usar en la invención a un nivel de 0,01% a 10% en peso, con relación al peso total de la composición acuosa curable por radiación de la invención. Preferentemente, la cantidad de los reticulantes opcionales es de por lo menos 1% en peso y preferentemente como mucho 5% en peso.

30 Las composiciones de la invención también pueden comprender resinas inertes o funcionales, pigmentos, colorantes, cargas y/u otros aditivos apropiados para mejorar la aplicación de la dispersión formulada sobre un sustrato y que incluyen, no limitativamente, agentes dispersantes, agentes humectantes, agentes emulsionantes, antioxidantes, agentes de modificación del flujo, agentes de deslizamiento, agentes retardantes del fuego, agentes de protección UV, promotores de la adhesión, y sus mezclas. La cantidad total de pigmentos, colorantes, resinas, cargas inertes y/o aditivos en la composición acuosa curable por radiación de la invención generalmente no excede de 60% en peso, preferentemente no excede de 40% en peso.

35 La composición y el procedimiento según la presente invención son ventajosos en que son capaces de proporcionar dispersiones con bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC), un alto contenido de sólidos, una baja viscosidad, un bajo tamaño de partícula, una excelente estabilidad y una baja temperatura de formación de película.

40 Las composiciones de la invención, en particular las dispersiones de poliuretano curables por radiación de la invención, típicamente tienen un contenido de sólidos total de por lo menos 30% en peso, preferentemente por lo menos 35% en peso, más preferentemente por lo menos 40%, más preferentemente por lo menos 45%. El polímero de poliuretano (I) de la invención permite la preparación de composiciones con un contenido de sólidos muy alto de hasta 60%. En general, sin embargo, el contenido de sólidos totales no supera el 50%, más preferentemente no supera el 45% en peso.

45 El contenido total de sólidos típicamente se mide mediante un método gravimétrico que implica el secado por dispersión durante 2 horas a 120°C.

50 La viscosidad medida a 25°C generalmente varía de 50 a 5.000 mPa.s. Preferentemente, la viscosidad medida a 25°C es como mucho 1,000, y lo más preferentemente como mucho 200 mPa.s. La viscosidad típicamente se midió como la viscosidad de Cono y Plato según la DIN EN ISO 3219 usando además un viscosímetro de rotación a 25°C con una velocidad de cizalladura de 20 s⁻¹ y expresada en miliPascal.segundo (mPa.s).

Las composiciones de la invención, en particular las dispersiones de poliuretano curables por radiación de la invención, típicamente tienen un valor de pH de 6 a 10, preferentemente de 6,5 a 8.

El tamaño medio de partícula está típicamente entre 50 y 300 nm, preferentemente entre 80 y 150 nm, medido por dispersión de luz láser según la ISO/DIS 13321 usando un Malvern Autosizer Particle Analyzer.

Típicamente las composiciones de la invención se caracterizan por un contenido total de sólidos, viscosidad, pH, y tamaño medio de partícula como se especifica anteriormente.

Una ventaja de la invención es que el poliuretano (I) y las composiciones curables por radiación que comprenden el mismo se pueden sintetizar (o preparar) sin usar ningún disolvente. Una realización de la invención por lo tanto se refiere a un poliuretano (I) y a composiciones curables por radiación que comprenden por lo menos uno de tales prepolímeros de poliuretano (I) obtenido vía un procedimiento libre de disolvente. Los poliuretanos (I) de la invención típicamente se benefician de una o más ventajas en comparación con los prepolímeros de poliuretano terminados en isocianato:

- Baja sensibilidad a la humedad,

- Una mejor estabilidad de almacenamiento,

- Se necesitan cantidades más bajas de poliisocianato durante la síntesis y no hay poliisocianatos libres residuales presentes en los poliuretanos (I) obtenidos, lo que es ventajoso en términos de coste y de seguridad especialmente

En comparación con los prepolímeros de poliuretano terminados en hidroxilo de la técnica, el poliuretano (I) según la presente invención permite proporcionar películas con excelentes propiedades de liberación de agua.

La composición y el procedimiento según la invención, en particular, son ventajosos porque permiten proporcionar películas con excelentes propiedades de liberación de agua, incluso cuando se preparan sin ningún disolvente.

La presente invención se refiere por tanto también a dispersiones de poliuretano curables por radiación sintetizadas sin usar ningún disolvente y que proporcionan películas con propiedades de liberación de agua. Estas composiciones se pueden usar como imprimación o capa de acabado para el revestimiento sobre, por ejemplo, madera, plástico u hormigón.

Las composiciones curables por radiación según la presente invención se curan preferentemente por irradiación ultravioleta, generalmente en presencia de fotoiniciador. Cuando se usa, la cantidad de fotoiniciador en la composición de la invención preferentemente está entre 0,1% y 10% en peso, más preferentemente entre 1 y 5% en peso, más preferentemente entre 2% y 3% en peso, con relación al peso total de la composición curable por radiación de la invención. La composición según la invención también puede comprender de 0 a 5% en peso de uno o más fotosensibilizadores conocidos en la técnica. Las composiciones de la invención, sin embargo, también se pueden curar por irradiación con haz de electrones, lo que permite el uso de composiciones libres de fotoiniciador. Como se mencionó anteriormente, las composiciones curables por radiación según la presente invención también pueden estar sujetas a reacciones de reticulación adicionales debido a la presencia de funciones hidroxilo y otras posibles funciones reactivas presentes en el poliuretano (I) y/o en los compuestos externos, incluyendo oligómeros y polímeros.

Las composiciones según la invención son apropiadas para la fabricación de tintas y barnices de sobreimpresión, así como revestimientos. Son especialmente apropiadas para la fabricación de revestimientos, en particular, de imprimación y revestimientos de acabado para madera, plástico y hormigón. El revestimiento puede tener lugar dentro o fuera del entorno de revestimiento de fábrica.

La presente invención por lo tanto también se refiere al uso de las composiciones para la fabricación de tintas, barnices o revestimientos y a un procedimiento para la fabricación de tintas, barnices o revestimientos en el que se usa una composición tal como se describe aquí anteriormente. La presente invención también se refiere al procedimiento para preparar un artículo revestido que comprende una etapa en la que el artículo se reviste con una composición curable por radiación según la invención. En este procedimiento se pueden añadir reticulantes externos adicionales, tales como poliisocianatos (bloqueados), poliaziridinas, policarbodiimidas, sales metálicas como carbonato de amonio y zirconio, poliepóxidos y polialcoxisilanos, a la composición curable por radiación según la invención como se describe aquí anteriormente.

La presente invención también se refiere a un artículo revestido, en su totalidad o en parte, con una composición de revestimiento según la invención.

En una realización particular de la invención, el artículo se reviste in situ, es decir fuera del entorno de revestimiento de fábrica. El artículo revestido se expone entonces a la radiación de un dispositivo móvil de radiación electromagnética. Las composiciones de la invención son por lo tanto apropiadas para su uso en lo que se conoce comúnmente como aplicaciones aplicadas in situ.

Las ventajas de una alta reactividad de las composiciones de la invención es que se puede operar a velocidades de línea más altas y/o que se necesita menos energía de irradiación en la etapa de curado.

Los ejemplos a continuación ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplos 1 a 3 y ejemplo comparativo 4R:

Se han preparado dispersiones acuosas de poliuretano siguiendo el procedimiento descrito aquí a continuación. Las cantidades y la naturaleza de los componentes se dan en la tabla 1.

5 Un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador mecánico, un termopar, un condensador de vapor y un embudo de adición se cargó bajo burbujeo de aire con los compuestos A y B, 150,0 g de TMP(EO)TA y 0,45 g de octoato de bismuto. La mezcla de reacción se homogeneizó completamente y se calentó a 60°C. Los compuestos D se añadieron lentamente al recipiente en aproximadamente 15 minutos. La T° se incrementó a 75-80 ° C y se realizó la maduración hasta que se obtuvo un contenido de isocianato < 0,02 meq/g.

10 Se añadieron 18,6 g de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 25% en peso al reactor. 20 minutos después de comenzar la adición de la disolución de NaOH, se añadieron lentamente 544 g de agua desmineralizada al reactor bajo agitación de alta cizalladura. El contenido de sólidos se ajustó al % de sólidos deseado mediante la adición de más agua. La dispersión se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de una bolsa de filtro de 5 µm.

Ejemplo comparativo 5R:

15 El ejemplo comparativo 5R corresponde al ejemplo comparativo 4R, con la excepción de que se ha preparado con el procedimiento de la acetona:

20 Un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador mecánico, un termopar, un condensador de vapor y un embudo de adición se cargó bajo burbujeo de aire con 213,2 g de Bis A diA, 18,7 g de DMPA, 150,0 g de TMP(EO)TA, 160 g de acetona y 0,45 g de octoato de bismuto. La mezcla de reacción se homogeneizó completamente y se calentó a 50°C. Se añadieron 68,1 g de IDH a continuación lentamente al recipiente en aproximadamente 15 minutos. La maduración de la reacción se realizó a 60°C con reflujo de acetona, hasta que se obtuvo un contenido de isocianato < 0,02 meq/g.

25 Se añadieron 18,6 g de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 25% en peso al reactor. 20 minutos después de comenzar la adición de la disolución de NaOH, se añadieron lentamente 544 g de agua desmineralizada al reactor con agitación de alta cizalladura. La dispersión se calentó a 60°C y la acetona se retroextrajo a vacío. El contenido de sólidos se ajustó al % de sólidos deseado mediante la adición de más agua. La dispersión se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de una bolsa de filtro de 5 Pm.

Ejemplo 6

30 El Ejemplo 6 se prepara según el procedimiento descrito para los Ejemplos 1-3. Las cantidades y la naturaleza de los componentes se dan en la tabla 1.

Tabla 1: Las cantidades están en gramos

Componente		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 4R Ej. 5R
A	Bis A diA	148,8	192,4	142,5	114,3	213,2
C	Glyc(OP)diA	-	-	-	59,0	-
B	PA DMPA	96,9	-	-	-	-
	PA NPG	-	15,1	67,3	-	-
	PHC	-	-	-	39,6	-
	DMPA	-	19,5	19,5	15,4	18,7
D	HDI	54,3	73,0	70,7	71,7	68,1
E	TMP(EO)TA	150	150	150	150	150

Bis A diA Aducto de diacrilato de epóxido de bisfenol A (IOH ~220)

Glyc (OP) diA Diacrilato de glicerol propoxilado (IOH ~ 179)

35 PA DMPA Poliadipto basado en ácido adípico / neopentilglicol y DMPA (IOH ~ 168 / lac 91)

PA NPG Poliadipto basado en ácido adípico y neopentilglicol (IOH ~168 / lac <I)

PHC	Policarbonato de hexanodiol (IOH ~112 / lac <I)
DMPA	Ácido 2,2-dimetilolpropiónico
HDI	1,6-Hexanodiisocianato
TMP(EO)TA	Triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (índice de hidroxilo <20)

5

Tabla 2: Principales características de las dispersiones

Componente	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 6	Ej. 4R	Ej. 5R
Viscosidad a 25°C (mPa.s)	380	383	25	1520	260	125
Contenido de sólidos	39,2	44,6	44,5	34,8	40,5	40,0
Tamaño de partícula	98	99	112	<50	125	88
Estabilidad a 60°C	>10d	>10d	>10d	>10d	>10d	>5d
Liberación de agua	4	2-3	3-4	4	0	3

La viscosidad de la dispersión se midió por Cono y Plato como se describe anteriormente.

10 El contenido seco (contenido de sólidos) se midió por un método gravimétrico como se describe anteriormente. El tamaño medio de partícula de la dispersión acuosa de polímero se midió por dispersión de luz láser usando un Malvern Autosizer Particle Analyzer como se describe anteriormente.

La estabilidad coloidal se evaluó observando la decantación y/o separación de fases en una muestra de 200 g colocada en un horno a 60°C.

15 La liberación de agua se evaluó observando el aspecto visual después de 48 horas de revestimiento no pigmentado realizado en las siguientes condiciones: se aplicaron capas húmedas de 200 µm con una rasqueta sobre láminas de 3 mm de PVC gris. El agua se evaporó de los revestimientos según el siguiente ciclo: 4 minutos a 30°C, seguido de 2 minutos a temperatura ambiente y a continuación 3 minutos a 50°C. Subsecuentemente los revestimientos se expusieron a las radiaciones UV de una lámpara de Hg de 80 vatios a una velocidad definida de la cinta transportadora: 1 x 5 m/minuto. Las formulaciones usadas en esta configuración se prepararon mezclando 100 g de las respectivas dispersiones de poliuretano con 1,5 g de Additol BCPK (un fotoiniciador de Cytec) y 0,8 g de UCECOAT 8460 (un espesante de Cytec). La puntuación era en una escala de 5 a 0, en la que 5 representa revestimientos transparentes (muy buenas propiedades de liberación de agua) y 0 representa revestimientos blancos opacos (muy malas propiedades de liberación de agua). Según la puntuación usada 1 representa muy borroso/gris con zonas blancas, 2 representa muy borroso/gris, 3 representa borroso/gris y 4 representa borroso claro/gris claro.

25 Se midieron a continuación varias propiedades de las películas preparadas con las respectivas dispersiones. Los resultados se resumen en la Tabla 3. Las siguientes formulaciones se prepararon para el revestimiento de paneles de madera (Haya y Sapelli): 75 g de las dispersiones de poliuretano de respectivamente los Ejemplos 2 y 3 se mezclaron con 25 partes de Viacryl 6295 (Emulsión acrílica de Cytec), 1,5 g de TS 100 (sílice de Degussa), 3 g de Aquamat 208 (cera a base de agua de Degussa) y 1,5 g de Additol BCPK100 (fotoiniciador de Cytec). Se aplicaron revestimientos húmedos de 2 x 60 g/m² sobre paneles de sapelli y se aplicaron revestimientos húmedos de 3 x 60 g/m² sobre paneles de haya mediante aplicación por pulverización. El agua se evaporó de los revestimientos según el siguiente ciclo: 3 veces de 1,5 minutos a 40°C, seguido de 1,5 minutos a 50°C con secado por chorro de aire adicional. Subsecuentemente los revestimientos se expusieron a las radiaciones UV de una lámpara de Hg de 80 vatios a una velocidad definida de la cinta transportadora: 1 x 10 m/minuto para la primera y/o segunda capa, y 2 x 10 m/min para la capa superior. Las superficies de revestimiento se lijaron antes de la aplicación de la siguiente capa.

30 Prueba de adhesión: una película de espesor 60 µm se aplica sobre paneles de madera lijada y se cura completamente como se describe anteriormente. Se graba un patrón cuadrado en el revestimiento con una cuchilla. 35 Una tira de cinta adhesiva (Tesa 4104) se presiona sobre la superficie. A continuación se retira la cinta. Basado en el

40

número de cuadrados retirados por la cinta, se le da un valor de adherencia que va desde 0 = resultado perfecto, a 5 = el peor resultado. Aquí, se da una puntuación para la adhesión entre capas.

Moneda de prueba: Una moneda de borde afilado se toma entre el pulgar y el dedo índice por el operario, se presiona firmemente sobre la superficie de la laca y se mueve, ejerciendo una fuerza constante, a través de la película. En el caso de una mala adherencia entre la película y la superficie, aparecerán rayas y habrá una tensión típica de blanqueo del revestimiento. Este procedimiento es el método más simple para el control de la adhesión. Sin embargo, requiere personal cualificado para determinar la calidad de la superficie tratada. Los resultados se expresan clasificando las muestras unas con respecto a las otras, preferentemente, dando el número 1 para al revestimiento de mejor rendimiento.

Ensayo de dureza Erichsen: La dureza Erichsen es un método común para la medida de la dureza de los revestimientos protectores. La tensión del muelle estimada o conocida en el instrumento (Modelo 318) se establece con la ayuda de un control deslizante. Sosteniendo el instrumento en posición vertical y colocando la punta de la aguja (Bosch, 0,75 mm) sobre el sustrato de ensayo, se dibuja subsecuentemente una línea larga de 5 a 10 mm de longitud a una velocidad de aproximadamente 10 mm/s. La aguja debe producir una raya, que es apenas visible a simple vista. Si la fuerza del muelle es demasiado alta, la raya es demasiado claramente visible; si es demasiado baja, no aparece ninguna raya. La dureza del revestimiento se corresponde con la fuerza aplicada (medida en Newton) que conduce a la aparición de una primera raya visible en el revestimiento. Se espera que una mayor dureza proporcione una mejor protección contra cualquier exposición a condiciones de rayado durante el almacenamiento y el uso.

Dureza del lápiz: el ensayo de la dureza del lápiz es un método simple para determinar la resistencia al rayado y la dureza de un revestimiento, y se realiza como sigue: Un operario señala con un lápiz en un ángulo de 45° sobre un panel revestido, que se mantiene en su lugar en una superficie horizontal. El ensayo se repite con lápices de dureza creciente hasta que uno o ambos de los siguientes defectos se marcan sobre el revestimiento: una deformación permanente de la pintura sin fractura cohesiva, o una fractura cohesiva de la pintura. En otras palabras: un rayón visible o una rotura en la superficie de la pintura. El valor dado es la dureza del lápiz más duro que no dio ningún defecto sobre el revestimiento. Este método se basa en el método ISO 15184 y se realiza preferentemente usando el Elcometer 501 Pencil Hardness Tester.

Ensayo de Hamberger (-Höbel): un sistema de revestimiento completo se aplica sobre paneles de madera lijada, se cura y se coloca en el medidor de Hamberger-Höbel, un aparato obtenible de Hamberger. El aparato está equipado con un tornillo que se puede girar de una forma tal que se puede variar la presión ejercida por una moneda en el revestimiento. La presión se incrementa paso a paso hasta que se forma una raya de unos pocos centímetros en la superficie revestida. Cuanto más alta sea la presión aplicada antes de que se forme la raya, mejor es la resistencia al rayado. La resistencia al rayado se expresa en Newton.

Ensayo de resistencia a las manchas: El método trata de la resistencia química de un revestimiento de 60 µm de grosor que se aplicó húmedo a un sustrato no poroso, típicamente se está usando un papel Leneta medio blanco, medio negro. El revestimiento se secó durante 5 minutos a 60°C y a continuación se curó bajo una lámpara de UV (Hg) de 80 W/cm a una velocidad de la cinta transportadora de 5 m/min. La resistencia a las manchas se evalúa poniendo una substancia de ensayo sobre el revestimiento, cubriéndola con un vidrio de microscopio y dejándola durante 4 a 16 horas. Las substancias de ensayo usadas son amoníaco (disoluciones al 1 y 3% en peso en agua), etanol (50% en peso en agua), acetona, eosina, mostaza, café y vino tinto. Las manchas se limpian a continuación por lavado con un par de frotamientos usando un tisú que estaba saturado con isopropanol. Las manchas restantes se evalúan visualmente usando una escala de 1 a 5, asignando 0 al revestimiento de mejor rendimiento. Se espera que un alto valor (0) proporcione la mejor protección contra cualquier derrame de productos para el hogar.

Ensayo de resistencia a las manchas: El método trata de la resistencia química de un revestimiento de 60 µm de grosor que se aplicó húmedo a paneles de haya. El revestimiento se secó durante 5 minutos a 60°C y a continuación se curó bajo una lámpara de UV (Hg) de 80 W/cm a una velocidad de 5 m/min. La resistencia a las manchas se evalúa poniendo una substancia de ensayo sobre el revestimiento, cubriéndola con un vidrio de microscopio y dejándola durante 1, 4, 7 y 24 horas, respectivamente. Las substancias de ensayo usadas son amoníaco (disoluciones al 1 y 10% en peso en agua), etanol (50% en peso en agua), acetona, eosina, mostaza, café, isopropanol (IPA) y vino tinto. Las manchas se limpian a continuación por lavado con un par de frotamientos usando un tisú que estaba saturado con isopropanol. Las manchas restantes se evalúan visualmente usando una escala de 1 a 5, asignando 0 al revestimiento de mejor rendimiento. Se espera que un valor bajo (0) proporcione la mejor protección contra cualquier derrame de productos para el hogar.

Resistencia a los disolventes: La resistencia a los disolventes se evalúa con frotamientos dobles de acetona (ADR), presionando un paño de algodón saturado con acetona con un movimiento hacia atrás y hacia adelante sobre la superficie revestida. Un doble frotamiento es la suma de un movimiento hacia atrás y hacia adelante sobre la superficie revestida. El número dado es el número de frotamientos dobles requeridos para romper el revestimiento. Una alta resistencia a los disolventes, típicamente más de un centenar de frotamientos dobles de acetona, es necesaria para asegurar una buena protección del revestimiento y del sustrato contra el derrame de cualquier producto del hogar o industrial. Ensayos similares se realizan respectivamente con algodón empapado en agua e

isopropanol (IPA).

5 Los resultados en la Tabla 2 muestran que los revestimientos producidos con las composiciones de la invención exhiben excelentes propiedades de liberación de agua, incluso cuando se preparan según un procedimiento libre de disolvente. Las películas producidas a partir de un poliuretano que no tiene compuestos (B2) y/o (B3) incorporado en su cadena principal exhibían propiedades de liberación de agua muy pobres cuando se preparan según un procedimiento libre de disolvente (Ejemplo 4R).

Las dispersiones según la invención permiten adicionalmente obtener revestimientos con excelentes niveles estéticos y de rendimiento (Tabla 3).

Tabla 3

Revestimiento basado en		Ej. 2	Ej. 3
Adhesión: (intercapa)	Sapelli	0	1
	Haya	0	1
Ensayo de la moneda	Haya	2	1
Erichsen (N):	Haya	12	15
Dureza del lápiz	Haya	F	F
Hamberger (N):	Haya	30	28
Resistencia a las manchas:	Haya	1 h - 4 h - 7 h - 24 h	
0= mancha no visible 1= mancha muy ligera 2= mancha moderada 3= mancha fuerte 4= mancha muy fuerte 5= fuera de especificación	NH ₃ al 1%	0 - 0 - 0 - 0	1 - 1 - 1 - 4
	NH ₃ al 10%	0 - 0 - 0 - 0	1 - 3 - 3 - 4
	Vino tinto	0 - 0 - 0 - 0	1 - 1 - 1 - 1
	Mostaza	0 - 1 - 1 - 3	1 - 3 - 3 - 3
	EtOH al 50%	1 - 1 - 1 - 1	1 - 1 - 1 - 1
	Acetona	1 - 1 - 1 - 1	1 - 1 - 1 - 1
	IPA	1 - 1 - 1 - 1	1 - 1 - 1 - 1
	Café	0 - 0 - 0 - 0	0 - 0 - 0 - 0
	Eosina	0 - 0 - 1 - 2/3	2 - 3 - 3 - 3
Frotamientos dobles	Agua	>100	>100
	Acetona	>100	<50
	IPA	>100	>100

10

REIVINDICACIONES

1. Un poliuretano (I) terminado en hidroxilo etilénicamente insaturado obtenido haciendo reaccionar (i) por lo menos un compuesto (A) etilénicamente insaturado que contiene por lo menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato y por lo menos un grupo etilénicamente insaturado; con (ii) por lo menos un componente (B) de alcohol saturado que comprende:
- 5 (ii) por lo menos un compuesto (B1) hidroxilado saturado que contiene grupos hidrófilos capaces de volver el poliuretano dispersable en medio acuoso ya sea directamente o después de la reacción con un agente de neutralización para proporcionar una sal, y por lo menos un compuesto (B2) que se selecciona de poliesterpolialcoholes (B21) saturados y/o de policarbonatopolialcoholes (B22) saturados; y/o
- 10 (iib) por lo menos un compuesto (B3) que se selecciona de poliesterpolialcoholes (B31) saturados que contienen restos de compuesto (B1) y/o de policarbonatopolialcoholes (B32) saturados que contienen restos de compuesto (B1), y, opcionalmente, uno o más de los compuestos (B1) y/o (B2);
- (iii) opcionalmente, por lo menos un compuesto (C) etilénicamente insaturado que contiene un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato; y con
- 15 (iv) por lo menos un poliisocianato (D); en el que, los grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato preferentemente son grupos hidroxilo.
2. El poliuretano según la reivindicación 1, en el que con relación al peso total del poliuretano (I), de 25 a 65% en peso de los compuestos (A) se hacen reaccionar con de 10 a 40% en peso de los componentes (B), de 0, a 20% en peso de los compuestos (C), y de 15 a 40% en peso de los compuestos (D).
- 20 3. El poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente (B) consiste en por lo menos un compuesto (B1) y por lo menos un compuesto (B2), y en el que los compuestos (B2) se usan en una cantidad de por lo menos 3% en peso, con relación al peso total del poliuretano (I), o en el que el componente (B) consiste en por lo menos un compuesto (B3) y, opcionalmente, por lo menos uno de los compuestos (B1) y/o (B2), y en el que la cantidad total de compuestos (B3) y de compuestos (B2) si están presentes es por lo menos 5%
- 25 en peso, con relación al peso total del poliuretano (I).
4. El poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los compuestos (A) a (D) se usan en tal cantidad que la relación entre los grupos isocianato y entre los grupos reactivos capaces de reaccionar con dichos grupos isocianato está entre 0,5 y 0,95.
5. El poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido de isocianato está entre 0 y 0,05% basado en el peso del poliuretano (I).
- 30 6. El poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los compuestos (A) se obtienen de la reacción de compuestos de diglicidilo con ácido (met)acrílico.
7. El poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto (B1) se selecciona de ácidos mono-, di- y/o tri-carboxílicos alifáticos saturados que tienen por lo menos dos grupos hidroxilo por molécula y en el que el compuesto (B2) se selecciona de poliesterpolialcoholes saturados y policarbonatopolialcoholes saturados con un peso molecular de 500 a 5.000 dalton.
- 35 8. El poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto (C) se selecciona de compuestos mono-hidroxi de (meta)acrilolilo.
9. El poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto (D) se selecciona de isocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, o en el que el compuesto (D) es 1,6-hexandiisocianato.
- 40 10. Una composición curable por radiación que comprende por lo menos un poliuretano (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. La composición según la reivindicación 10 que comprende, con relación a la cantidad total de poliuretano (I) y de compuestos (E), de 60 a 100% en peso del poliuretano (I), y, opcionalmente de 0 a 40% en peso de por lo menos un compuesto de (met)acrilolilo (E) con un valor de hidroxilo de menos de 25.
- 45 12. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 10 o 11 que es una composición acuosa que tiene un contenido total de sólidos de por lo menos 35% en peso.
13. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que se produce según un procedimiento libre de disolvente.
- 50 14. Una composición de revestimiento, tinta o barniz que comprende por lo menos un poliuretano (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o una composición de revestimiento curable por radiación según cualquiera

de las reivindicaciones 10 a 13.

15. Un artículo revestido, totalmente o en parte, con una composición de revestimiento según la reivindicación 14.