

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 630 827**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/67** (2006.01)

**C09D 175/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.02.2007 PCT/EP2007/051045**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.08.2007 WO07093512**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2007 E 07704332 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 1987077**

54 Título: **Composiciones curables por radiación**

30 Prioridad:

**13.02.2006 EP 06002811**

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

**24.08.2017**

73 Titular/es:

**ALLNEX BELGIUM, S.A. (100.0%)  
Anderlechtstraat 33  
1620 Drogenbos, BE**

72 Inventor/es:

**FALLAIS, ISABELLE;  
SALVIATO, JEAN-YVES y  
RANDOUX, THIERRY**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 630 827 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

La invención se refiere a composiciones curables por radiación, en especial que se pueden usar para el revestimiento de bobinas. Las revestidoras de bobinas revisten bobinas de metal de diferentes tipos y formas. El revestimiento de bobinas es un procedimiento continuo y muy automatizado para el revestimiento de metales a alta velocidad antes de la fabricación. El procedimiento normalmente consiste en las siguientes etapas. La bobina de metal se desenrolla y tanto la cara superior como la inferior se limpian mecánica y químicamente para eliminar aceite, grasa y suciedad. Después de la limpieza, se puede aplicar un pretratamiento químico a la lámina con el fin de mejorar la protección frente a la corrosión y la adherencia de la pintura. Después la banda se mueve directamente a un horno de secado antes de entrar en la unidad de revestimiento. Después de aplicar la pintura, la banda se mueve de nuevo a un horno de secado antes de ser enfriada y volver a enrollar para el transporte. Las láminas pre-revestidas se usan en la industria del procesamiento de metales. Por lo tanto, muchos artículos de metal no se revisten o pintan cuando se usan o ensamblan, sino que se revisten primero como láminas proporcionadas en bobinas y después se conforman, cortan y ensamblan en los artículos deseados. Como consecuencia, un criterio clave en casi todos los casos es la capacidad de post-conformado o doblado de la banda revestida. El post-conformado normalmente se hace mediante equipo de procesamiento de alta velocidad en donde el doblado del metal puede ser muy importante. El revestimiento debe ser flexible para permitir que el post-conformado o doblado se produzca sin agrietamiento y mantener todavía la adherencia. El sistema entero, lo que significa el metal, en algunos casos la capa de cinc protectora, la capa de pretratamiento y la capa de pintura, también debe alcanzar un nivel alto de resistencia a la corrosión. Propiedades básicas como la resistencia química y a las manchas, siguen siendo importantes y para algunas aplicaciones, también se requieren propiedades como resistencia en ensayos de humedad y esterilización.

Los sistemas curables por radiación podrían ser adecuados para el revestimiento de bobinas; el sustrato es plano, la velocidad de la línea es alta, puede resolver problemas medioambientales como el uso de disolventes y requiere menor energía y espacio de suelo que los hornos de curado necesarios para otras tecnologías de revestimiento. Sin embargo, hasta ahora las composiciones de revestimiento curables por radiación, en especial formulaciones de UV no se han usado ampliamente para aplicaciones de revestimiento de bobinas. Las formulaciones de UV típicas consisten en oligómeros (met)acrilados y diluyentes reactivos, que cuando se curan, forman una capa de revestimiento muy reticulado que tiene buenas propiedades tales como resistencia química, resistencia al rayado y dureza de la superficie. Dicha alta densidad de reticulación también está asociada con una flexibilidad limitada y contracción de la película que limitan la adherencia sobre el sustrato metálico. Cuando se intentan encontrar soluciones para estos requisitos restrictivos, a menudo se está limitado entre disminuir el peso molecular para lograr una viscosidad razonable y la necesidad de un peso molecular sustantivo entre reticulaciones con el fin de lograr la flexibilidad requerida del revestimiento curado.

Para aplicaciones de revestimiento de bobinas donde es esencial un alto nivel de flexibilidad para las operaciones de post-conformado, no son adecuadas las formulaciones de UV típicas. El documento US 2002/0132059 A1 describe el principio de uso de una composición de revestimiento fotopolimerizable para el revestimiento de una lámina de metal enrollada. En el método para la aplicación de un revestimiento a la lámina de metal enrollada descrita en el mismo, la lámina de metal primero se limpia y después se pretrata antes de aplicar la composición de revestimiento. En esta solicitud de patente no se describen composiciones fotopolimerizables específicas. Sin embargo, no todas las composiciones de revestimiento fotopolimerizables que comprenden oligómeros insaturados permiten obtener resultados satisfactorios cuando se usan en procedimientos de revestimiento de bobina.

El documento US 5416880 describe el uso de un oligómero de uretano etilénicamente terminado para la preparación de un material de revestimiento curado por radiación de una fibra óptica. El documento WO 98/58006 describe un adhesivo sensible a la presión curable por radiación, que comprende un producto de reacción de al menos dos poliésteres que muestran distintas T<sub>g</sub> y al menos un prepolímero funcionalizado. El documento EP 0882749 describe un adhesivo sensible a la presión curable por radiación que comprende un acrilato de uretano basado en un poliéster.

Los autores de la invención ahora han encontrado nuevos oligómeros curables por radiación que son muy adecuados para usar en composiciones fotopolimerizables.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición curable por radiación que comprende al menos un oligómero curable por radiación que tiene una cantidad de grupos etilénicamente insaturados polimerizables de al menos 0,3 meq/g y que responde a la siguiente estructura (I)

(C)-(B)-(A)-[(B)(C)]<sub>x</sub>

en donde (A) es el resto de uno o más poliéster funcionalizado con hidroxilo que tiene un peso molecular M<sub>N</sub> mayor que 900, una temperatura de transición vítrea T<sub>G</sub> y/o temperatura de fusión T<sub>m</sub> menor de 30°C, y que se obtiene a partir de un constituyente ácido que comprende al menos 75% en moles de poliácido alifático saturado que tiene de

4 a 14 átomos de carbono, y opcionalmente de 0 a 25% en moles de otro poliácido, y un constituyente alcohol,

(B) es el resto de uno o más poliisocianatos,

(C) es el resto de uno o más compuestos hidroxílicos etilénicamente insaturados, y x es de 0,5 a 10.

5 En los oligómeros curables por radiación de estructura (I), (A) y (B), respectivamente (C) y (B), están conectado por un grupo uretano -O-CO-N.

En los oligómeros curables por radiación de estructura (I), x es preferiblemente de 0,5 a 5, más preferiblemente de 0,9 a 1,5, lo más preferiblemente aproximadamente 1.

10 Por grupos etilénicamente insaturados polimerizables se pretende indicar en la presente invención dobles enlaces carbono-carbono que por influencia de radiación y/o un (foto)iniciador pueden dar polimerización radicalica. Los grupos etilénicamente insaturados polimerizables se eligen en general de grupos (met)acrílicos y alílicos, preferiblemente grupos (met)acrílicos, lo más preferiblemente grupos acrílicos. En la presente invención, el término "(met)acrilo" debe entenderse que abarca tanto compuestos de acrílo como de metacrilo y derivados, así como mezclas de los mismos.

15 La cantidad de grupos etilénicamente insaturados se puede medir por un método de valoración en el que el producto insaturado se hace reaccionar con bromo por adición de un exceso de disolución de bromato-bromuro a una disolución de la muestra acidificada. Después de un tiempo de reacción adecuado, se hace reaccionar yoduro potásico con el exceso de bromo para formar yodo. Después se valora el yodo con tiosulfato sódico permitiendo el cálculo de la cantidad de grupos insaturados.

20 Preferiblemente, la cantidad de grupos etilénicamente insaturados polimerizables es al menos 0,4 meq/g, en especial al menos 0,5 meq de grupos etilénicamente insaturados polimerizables por g de oligómero curable por radiación.

Preferiblemente, la cantidad de grupos etilénicamente insaturados polimerizables no supera 5 meq/g, en especial no supera 2,5 meq/g.

25 El oligómero curable por radiación preferiblemente tiene un peso molecular medio numérico de al menos 1200, más preferiblemente de al menos 1800. En general, el oligómero curable por radiación tiene un peso molecular medio numérico que no supera 10000, preferiblemente no supera 7000, lo más preferiblemente inferior a 5000.

El oligómero curable por radiación preferiblemente tiene una temperatura de transición vítrea  $T_g$  y/o temperatura de fusión  $T_m$  menor de 30°C, medida por calorimetría diferencial de barrido según la norma ASTM D3418 con un gradiente de calentamiento de 20°C por minuto.

30 Los oligómeros curables por radiación de estructura (I) se obtienen en general de la reacción de uno o más poliésteres funcionalizados con hidroxilo, uno o más poliisocianatos y uno o más compuestos hidroxílicos etilénicamente insaturados.

35 Por poliéster funcionalizado con hidroxilo se pretende indicar en la presente invención un poliéster que tiene grupos hidroxilo libres, en general terminales, y que tiene en general un índice de hidroxilo de 10 a 180 mg de KOH/g. El poliéster usado en la presente invención preferiblemente tiene un índice de hidroxilo de 20 a 80 mg de KOH/g, más preferiblemente de 30 a 70 mg de KOH/g.

40 El poliéster funcionalizado con hidroxilo usado en la presente invención se obtiene en general de la reacción de un constituyente ácido que comprende uno o más poliácidos con un constituyente alcohol que comprende uno o más poliols. El poliéster se obtiene preferiblemente, con respecto a la cantidad total del constituyente ácido, a partir de 75 a 100% en moles de al menos un ácido dicarboxílico alifático saturado de cadena lineal que tiene de 4 a 14 átomos de carbono y opcionalmente de 0 a 25% en moles de al menos otro ácido policarboxílico alifático, cicloalifático y/o aromático y, con respecto a la cantidad total del constituyente alcohol, a partir de 25 a 100% en moles de al menos un diol alifático de cadena ramificada y opcionalmente de 0 a 75% en moles de al menos otro poliol alifático o cicloalifático.

45 El ácido dicarboxílico alifático saturado de cadena lineal que tiene de 4 a 14 átomos de carbono comprendido en el poliéster usado en la presente invención, se selecciona preferiblemente de ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico, ácido undecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico y los anhídridos de los mismos, solos o como una mezcla. El diácido alifático saturado de cadena lineal lo más preferiblemente es ácido adípico.

50 El otro ácido policarboxílico comprendido opcionalmente en el poliéster, se elige en general de ácido dicarboxílicos o los anhídridos de los mismos, más específicamente de ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, solo o como una mezcla. El poliéster también puede ser un poliéster ramificado obtenido por incorporación de hasta 15% en moles, respecto a la cantidad total del constituyente ácido, de un poliácido que

tiene al menos tres grupos ácido carboxílico o anhídridos del mismo, tal como ácido trimelítico, ácido pirromelítico y sus anhídridos, o mezclas de los mismos.

5 El poliéster más preferiblemente se obtiene a partir de 85 a 100% en moles, más preferiblemente de 95 a 100% en moles del ácido dicarboxílico alifático saturado de cadena lineal que tiene de 4 a 14 átomos de carbono, con respecto a la cantidad total del constituyente ácido.

En lugar de usar ácidos policarboxílicos o además de estos, se pueden usar los correspondientes anhídridos, ésteres o mezclas de los mismos para la preparación de los poliésteres.

10 El diol alifático de cadena ramificada usado en el poliéster se selecciona preferiblemente de propilenglicol, neopentilglicol, 1-metil-1,3-propanodiol 2-metil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, hidroxipivalato de neopentilglicol y mezclas de los mismos. El diol alifático de cadena ramificada es lo más preferiblemente neopentilglicol.

15 El otro poliol alifático o cicloalifático comprendido opcionalmente en el poliéster, se selecciona en general de polioles di, tri y/o tetrafuncionales. Los dioles se seleccionan preferiblemente de etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,14-tetradecanodiol, 1,16-hexadecanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado y mezclas de los mismos. También se pueden usar polialquilenglicoles tales como di- y tri-etilen- y propilenglicol. El diol es más preferiblemente un diol alifático, en particular un alquildiol que comprende de 2 a 12 átomos de carbono. El poliéster también puede ser un poliéster ramificado que incorpora hasta 30 por ciento en moles con respecto a la cantidad total del constituyente alcohol, de polioles que tienen 3 o más grupos alcohol, preferiblemente polioles trifuncionales y tetrafuncionales tales como trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol y mezclas de los mismos.

20 El poliéster usado en la presente invención se obtiene más preferiblemente de 45 a 100% en moles de diol alifático de cadena ramificada, de 0 a 55% en moles de otro diol alifático, y de 0 a 30% en mole de poliol tri y/o tetrafuncional, con respecto a la cantidad total del constituyente alcohol.

25 El poliéster preferiblemente tiene un peso molecular medio numérico  $M_N$  de al menos 1000, más preferiblemente al menos 1500. El peso molecular  $M_N$  del poliéster preferiblemente no supera 9500, más preferiblemente no supera 6500 y lo más preferiblemente no supera 4500.

En la presente invención el peso molecular medio numérico  $M_N$  se puede obtener a partir de la fórmula

$$M_N = \frac{\sum_j (M_{ac})_j + \sum_k (M_b)_k - M_{H_2O}}{\sum_j (n_{ac})_j + \sum_k (n_b)_k - n_{H_2O}}$$

30 en donde j y k indican, respectivamente, los diferentes poliácidos y polioles usados en la síntesis del poliéster,  $M_{ac}$  representa el peso en gramos de los poliácidos,  $M_b$  representa el peso en gramos de los polioles usados en la síntesis del poliéster,  $n_{ac}$  y  $n_b$  son el número de moles de, respectivamente, los poliácidos y polioles usados en la síntesis del poliéster y  $M_{H_2O}$  y  $n_{H_2O}$  son, respectivamente, el peso en gramos y el número de moles de agua generados durante la síntesis del poliéster.

35 El poliéster preferiblemente es un poliéster amorfo. Por poliéster amorfo se pretende indicar en la presente invención un poliéster que no muestra sustancialmente cristalización y que no presenta un punto de fusión medido por calorimetría diferencial de barrido según la norma ASTM D3418 con un gradiente de calentamiento de 20°C por minuto. El poliéster más preferiblemente tiene una temperatura de transición vítrea de -120 a 25°C, medida por calorimetría diferencial de barrido según la norma ASTM D3418 con un gradiente de calentamiento de 20°C por minuto. El poliéster preferiblemente es un líquido a 25°C.

45 El poliisocianato usado en la presente invención incluye poliisocianatos aromáticos, cicloalifáticos y/o alifáticos que comprenden al menos dos grupos funcionales isocianato. Se prefieren los diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, tales como diisocianato de hexametileno (HMDI), diisocianato de isoforona (IPDI), bis(4-isocianatociclohexil)metano, diisocianato de tolueno (TDI), 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de tetrametil-m-xileno. Son particularmente preferidos el diisocianato de hexametileno (HMDI) e diisocianato de isoforona (IPDI), así como mezclas de los mismos. Opcionalmente, se pueden usar los biurets funcionalizados con isocianato, alofonatos e isocianuratos de los isocianatos previamente citados u otros.

Por compuesto hidroxílico etilénicamente insaturado se pretende indicar un compuesto que contiene al menos un

grupo hidroxilo y al menos un doble enlace carbono-carbono. En general se usan ésteres de alcoholes alifáticos multivalentes que tienen de 2 a 12 átomos de carbono y ácidos carboxílicos insaturados, en especial ácido acrílico y metacrílico.

5 Se prefieren los (met)acrilatos de monohidroxialquilo, en especial los que comprenden de 4 a 40 átomos de carbono, tales como (met)acrilato de hidroximetilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de ditrimetilolpropano, penta(met)acrilato de dipentaeritritol y sus equivalentes (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados. Son preferidos los (met)acrilatos de monohidroxialquilo que comprenden de 4 a 10 átomos de carbono. Se prefieren los acrilatos. Se prefiere en particular el acrilato de 2-hidroxietilo. También se pueden usar  
10 otros compuestos monohidroxílicos etilénicamente insaturados. Estos incluyen compuestos de éteres de vinilo, éteres de alilo, ésteres de vinilo, itaconato, crotonato y similares.

El oligómero curable por radiación se puede producir de muchas formas. Por ejemplo, se puede hacer haciendo reaccionar previamente un poliisocianato con un compuesto hidroxílico etilénicamente insaturado para formar un monoisocianato, que después se hace reaccionar con un poliéster funcionalizado con hidroxilo. Alternativamente, un poliéster funcionalizado con hidroxilo, poliisocianato y compuesto hidroxílico etilénicamente insaturado se pueden hacer reaccionar juntos de una vez, o se pueden hacer reaccionar primero un poliéster funcionalizado con hidroxilo y el poliisocianato y este producto se hace reaccionar además con un compuesto hidroxílico etilénicamente insaturado. Se prefiere este último procedimiento.

La reacción se lleva a cabo en general con calor y en presencia de uno o más catalizadores. Se pueden añadir uno o más inhibidores de la polimerización durante o después de la reacción.

Las cantidades relativas de poliéster, poliisocianato y compuesto etilénicamente insaturado usadas en la síntesis del oligómero curable por radiación se eligen en general con el fin de evitar la extensión de cadena incorporando más de un resto del poliéster (A) en la cadena principal de oligómero y formando estructuras que responden a la fórmula (II)  $(C)-(B)-(A)-[(B)-(A)]_n-(B)-(C)$  en donde  $n > 0$ . En general, se prefieren usar composiciones que comprenden menos de 10% en peso, más preferiblemente menos de 5% en peso de las estructuras de fórmula (II).

Quando se usa un procedimiento de preparación en donde el poliéster funcionalizado con hidroxilo y el poliisocianato se hacen reaccionar primero o junto con el compuesto hidroxílico etilénicamente insaturado, las cantidades relativas del poliéster y poliisocianato usadas en general son tales que el número de moles de poliisocianato usado respecto al número de equivalentes de OH proporcionado por el poliéster funcionalizado con hidroxilo es al menos aproximadamente 0,95, preferiblemente al menos aproximadamente 1. La cantidad del compuesto hidroxílico etilénicamente insaturado es entonces preferiblemente tal que todos los grupos isocianato libres residuales se hacen reaccionar con este compuesto.

Quando se usa un procedimiento de preparación en donde el poliisocianato se hace reaccionar previamente con un compuesto hidroxílico etilénicamente insaturado, las cantidades relativas de estos compuestos en general son tales que se forma primero un monoisocianato. Después este monoisocianato se puede hacer reaccionar más con el poliéster funcionalizado con hidroxilo en cantidades relativas en donde la relación de equivalentes de grupos OH proporcionados por el poliéster hidroxílico respecto a los grupos NCO es aproximadamente de 0,8 a 1,3, preferiblemente de 1 a 1,2.

Los oligómeros curables por radiación de acuerdo con la invención se pueden preparar como tales, pero también se pueden preparar en presencia de un diluyente que es copolimerizable con los oligómeros curables por radiación. De acuerdo con una realización preferida, se añade al menos un diluyente curable por radiación a los oligómeros curables por radiación durante, al final de y/o después de su síntesis.

La composición curable por radiación según la invención en general contiene al menos 5%, preferiblemente al menos 15%, más preferiblemente al menos 25% en peso de oligómero curable por radiación. La cantidad de oligómero curable por radiación normalmente no supera 95% en peso, preferiblemente 80% en peso de la composición curable.

La composición curable por radiación según la invención contiene preferiblemente, además de uno o más oligómeros curables por radiación, al menos un diluyente curable por radiación. El diluyente preferiblemente es un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable, más preferiblemente un monómero mono o polifuncional de (met)acrilato. Por monómero etilénicamente insaturado copolimerizable se pretende indicar monómeros que son copolimerizables con el oligómero curable por radiación, en general en condiciones de fotopolimerización, especialmente por irradiación. Los monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables preferidos son (met)acrilatos mono y polifuncionales que comprenden al menos uno y preferiblemente no más de 6 grupos (met)acrilato, en especial (met)acrilatos monofuncionales, que son compuestos que comprenden un grupo (met)acrilato. Los ejemplos de monómeros adecuados incluyen acrilato de octil-decilo, acrilato de laurilo, acrilato de fenoxietilo, acrilato de isobornilo, acrilato de éter de fenilglicidilo, acrilato de trimetilolpropano-formial cíclico, acriloxi-etil-carbamato de n-butilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, los productos de reacción de ácido acrílico con el éster de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido neodecanoico y sus mezclas. Los diluyentes más

- 5 preferidos son acrilato de fenoxietilo, acrilato de isobornilo, acriloxi-etil-carbamato de n-butilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, los productos de reacción de ácido acrílico con el éster de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido neodecanoico y sus mezclas. La cantidad de diluyente curable por radiación presente en la composición curable por radiación en general es de 0 a 95%, preferiblemente de 5 a 75%, más preferiblemente de 10 a 50%, en peso.
- La composición curable por radiación preferiblemente presenta una viscosidad de 100 a 8000 mPa.s a 25°C, preferiblemente de 1500 a 3500 mPa.s, medido de acuerdo con la norma ISO 12058.
- 10 La composición curable por radiación usada en el procedimiento según la invención normalmente también contiene al menos un inhibidor. Los inhibidores incluyen, sin limitación, hidroquinona, toluhidroquinona, éter monometílico de hidroquinona, terc-butil-hidroquinona, di-terc-butil-hidroquinona, fenotiazina. La cantidad de inhibidor usada preferiblemente es de 0 a 0,5% en peso.
- 15 La composición curable por radiación puede comprender también al menos un iniciador fotoquímico y/o iniciador químico, capaz de iniciar la polimerización del oligómero curable por radiación y opcionalmente los otros compuestos curables por radiación presentes en la misma. Los iniciadores fotoquímicos (llamados también fotoiniciadores) son compuestos que pueden generar radicales por absorción de luz, típicamente luz UV. Los fotoiniciadores son preferiblemente fotoiniciadores por radicales libres.
- Cuando se curan con luz UV, se prefieren las composiciones curables que comprenden al menos un fotoiniciador. La cantidad del fotoiniciador o iniciador químico en la composición preferiblemente está comprendida entre 0,01 y 5% en peso.
- 20 Alternativamente, la composición se puede curar en ausencia de un iniciador, en especial por radiación de haz de electrones.
- La composición curable por radiación también puede contener uno o más promotores de la adherencia. La cantidad de promotores de la adherencia en general es de 0 a 20% en peso. Preferiblemente se usa una cantidad de 2 a 15% en peso de promotor de la adherencia.
- 25 La composición curable por radiación según la invención puede comprender también pigmentos, colorantes y/u otros aditivos tales como compuestos (met)acrilados multifuncionales, pigmentos conductores, agentes dispersantes, agentes modificadores de flujo, agentes deslizantes, agentes retardantes del fuego, agentes de protección frente a UV. La cantidad de aditivos preferiblemente no supera 10% en peso. Las composiciones curables por radiación según la invención preferiblemente carecen sustancialmente de agua y disolventes orgánicos que se considera que son compuestos orgánicos volátiles (COV). Por lo tanto, las composiciones se consideran en general como composición curable por radiación con 100% de sólidos, que no necesita evaporación de agua o disolvente durante el posterior curado.
- 30
- 35 Las composiciones curables por radiación según la invención permiten obtener revestimientos que tienen una buena resistencia química y a disolventes, resistencia al rayado y dureza de la superficie junto con una mejor flexibilidad, adherencia y resistencia al agrietamiento en el doblado y la deformación rápida y mejor resistencia a la corrosión. Los revestimientos tienen un mejor equilibrio entre flexibilidad y dureza de la superficie. Estas propiedades los hacen adecuados para usar en un gran número de aplicaciones tales como aplicaciones de revestimiento sobre sustratos tales como metal, plástico y vidrio. Las composiciones según la invención son adecuadas para un gran número de aplicaciones, tales como revestimiento y decoración de metales, en especial como revestimiento para equipo agrícola y de construcción, revestimiento de tuberías, revestimiento de cables tales como revestimiento de cables de cobre, aplicaciones en automoción, en especial como imprimación en la renovación del acabado de vehículos y revestimiento de latas. La composición curable por radiación también se puede usar en aplicaciones de termoformado, tales como decoración en el molde. La composición también es adecuada para usar para hacer manguitos para cables eléctricos y laminados de vidrio. Las composiciones son útiles en especial para el
- 40
- 45 revestimiento de sustratos flexibles tales como materiales de envasado y plásticos. La composición curable por radiación también es útil para la formulación de tintas de serigrafía curables por radiación que presentan alta flexibilidad y resistencia al impacto.
- Por lo tanto, la presente invención se refiere también al uso de una composición como se ha descrito antes aquí para aplicaciones de revestimiento, y en especial para un procedimiento para preparar un artículo revestido que comprende una etapa en donde el artículo se reviste con una composición como se ha descrito antes aquí.
- 50
- Las composiciones curables por radiación se han encontrado particularmente adecuadas para el revestimiento de metales, en especial para aplicaciones de revestimiento de bobinas. Por lo tanto, la presente invención se refiere también a su uso para aplicaciones de revestimientos de metales y bobinas y en especial a un procedimiento para preparar una bobina de lámina metálica revestida, que comprende las siguientes etapas:
- 55 (1) desenrollar la lámina de metal enrollada;
- (2) revestir la lámina de metal con una composición curable que comprende al menos un oligómero curable por

radiación como se ha descrito antes aquí;

(3) curar la composición; y

(4) volver a enrollar la lámina de metal revestida.

5 La lámina de metal en general se selecciona de acero laminado en frío (con o sin pretratamiento), acero laminado en caliente (con o sin pretratamiento), acero inoxidable, acero tratado con Zn (con o sin pretratamiento), tal como acero electrocincado y galvanizado por inmersión en caliente, Al (con o sin pretratamiento) y estañado por inmersión en caliente.

10 En el procedimiento según la invención, el desenrollado y enrollado de la lámina de metal se puede hacer por cualquier medio adecuado para ello. En el procedimiento según la invención, la lámina de metal desenrollada se puede someter a cualquier tratamiento adecuado antes de revestirla con la composición curable. La lámina de metal desenrollada normalmente se limpia con el fin de eliminar la capa de aceite de protección. Después de limpiar, también se puede aplicar un pretratamiento químico a la lámina con el fin de potenciar la protección frente a la corrosión y la adherencia del revestimiento.

15 En el procedimiento según la invención, la composición curable por radiación se puede aplicar al artículo que se va a revestir, en especial a la lámina de metal, por cualquier medio adecuado para ello tal como revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización, revestimiento electrostático, revestimiento por película, revestimiento de cortina, aplicación con vacío, revestimiento por rodillo o similares. Se aplica preferiblemente por revestimiento por rodillo. La aplicación de la composición curable al artículo, en especial a la lámina de metal se puede hacer a cualquier temperatura adecuada, tal como temperatura ambiente o a una temperatura mayor, por ejemplo, calentando la lámina de metal, la revestidora de rodillo y/o la composición curable.

20 Después del revestimiento del artículo o la lámina de metal con la composición curable, esta última se cura. El curado, es decir, la polimerización se puede lograr por cualquier medio adecuado conocido para los expertos en la materia, tal como curado térmico o por irradiación. El curado por irradiación se puede hacer usando luz UV o radiación ionizante tal como rayos gamma, rayos X o haz de electrones. En el procedimiento según la invención, se prefiere el haz de electrones y en especial la radiación UV.

25 Después de curar la composición curable, la lámina de metal revestida se puede volver a enrollar inmediatamente o se pueden aplicar a la misma uno o más revestimientos adicionales antes de volver a enrollar o la lámina de metal revestida vuelta a enrollar se puede trasladar a otra línea de revestimiento donde se pueden aplicar a la misma uno o más revestimientos adicionales. En el procedimiento según la invención, las etapas (2) y (3) se puede repetir con el fin de revestir la lámina de metal con dos o más composiciones curables como se ha definido antes aquí. En este caso, las composiciones curables pueden ser iguales o diferentes.

30 El procedimiento según la invención permite obtener artículos revestidos, en especial bobinas de metal con una cantidad reducida o incluso sin el uso de disolventes, por lo tanto un menor peligro de incendio y reducción del uso de energía, necesidad de eliminación o reciclaje de disolventes y ahorro de espacio en la línea (no son necesarios hornos de secado).

35 El procedimiento según la invención permite obtener artículos revestidos, en especial láminas de metal que tienen una mejor resistencia química y a disolventes, resistencia al rayado y dureza de la superficie junto con una mejor flexibilidad, adherencia y resistencia al agrietamiento en el doblado y deformación rápida y mejor resistencia a la corrosión, lo que los hace adecuados para usar para el post-conformado. Los revestimientos tienen un mejor equilibrio de flexibilidad y propiedades de superficie.

40 El procedimiento según la invención cuando se usa para aplicar una imprimación curable en la línea de galvanización o electrocincado después de deposición de la capa de cinc sobre la superficie de metal podría permitir evitar alguna o todas las siguientes etapas del procedimiento actual: aceitar la banda antes de volver a enrollar en la línea de galvanización o electrocincado, limpieza química, pretratamiento químico y aplicación de una imprimación clásica en la línea de revestimiento. El pretratamiento químico a menudo es una cromatación usando Cr VI, el uso del procedimiento según la invención permitiría resolver este problema medioambiental. El procedimiento según la invención permite obtener bobinas de metal revestidas que tienen una buena resistencia a la corrosión incluso sin usar pretratamientos químicos del metal, por ejemplo, por cromatación.

45 Los siguientes ejemplos ilustrarán la invención sin limitarla. Excepto cuando se indique otra cosa, las partes mencionadas en los ejemplos son partes en peso.

Ejemplo de preparación 1: poliéster funcionalizado con hidroxilo PE1:

55 En un reactor de 2 litros conectado con una camisa calefactora y equipado con un agitador, se añadieron 513 g de neopentilglicol y 646 g de ácido adipico. La mezcla de reacción se agitó y se calentó progresivamente a 215°C con flujo de nitrógeno, separándose el agua por destilación. Cuando el índice de acidez alcanzó aproximadamente 50 mg de KOH/g, se añadieron 0,20 g de FASCAT 4102 (catalizador de estaño) a presión atmosférica y la mezcla de

reacción se calentó más a 215°C, separándose el agua con vacío hasta que el índice de acidez era menor que 1 mg de KOH/g. El poliéster obtenido era un líquido transparente con un índice de hidroxilo de 56 mg de KOH/g; su peso molecular medio era aproximadamente 2000.

- 5 Ejemplo de preparación 2: poliéster con hidroxilo PE 2: Se preparó un poliéster de acuerdo con el método descrito en el ejemplo de preparación 1, excepto que se usaron 223 g de 1,4-butanodiol, 272 g de neopentilglicol y 670 g de ácido adípico. El poliéster era un líquido transparente con un índice de hidroxilo de 56 mg de KOH/g; su peso molecular medio era aproximadamente 2000.

Ejemplo 1: preparación del oligómero curable por radiación

- 10 Se pusieron 2616 g del poliéster PE1, 2,35 g de trisnionilfenilfosfito (TNPP), 581 g de diisocianato de isoforona y 0,69 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL) en un matraz de reacción equipado con un agitador, embudo de adición de líquido y termómetro. La mezcla de reacción se calentó a 60°C y se agitó hasta que el contenido de NCO era aproximadamente 3,43%. El embudo de adición se alimentó con una mezcla de 304 g de acrilato de 2-hidroxietilo (HEA), 1,18 g de TNPP, 0,70 g de HQ y 1,18 g de DBTL, la cual se añadió en 2 horas. La mezcla de reacción se mantuvo a 70°C hasta que el contenido residual de NCO era inferior a 0,2%, se añadieron 0,22 g de HQ, 0,27 g de TNPP. Se obtuvo un oligómero con una viscosidad (Höppler, ISO 12058 a 60°C) de 35600 mPas y un contenido de C=C de 0,67 mg/g.

Ejemplo 2

Se repitió el ejemplo 1, excepto que al final del procedimiento, se añadieron 1503 g de acrilato de isobornilo (IBOA) al producto de reacción. Se obtuvo una viscosidad (Höppler, ISO 12058 a 60°C) de 1600 mPas.

- 20 Alternativamente, se añadió parte del IBOA (251 g) al inicio de la reacción y se añadió otra parte (1252 g) junto con el HEA. Se obtuvieron resultados similares.

Ejemplo 3:

- 25 Se pusieron 116 g de diisocianato de isoforona, 0,14 g de DBTL, 0,04 g de HQ en un matraz de reacción equipado con un agitador, embudo de adición de líquido y termómetro. La mezcla de reacción se calentó a 40°C. Se alimentaron 61 g de HEA en el embudo de adición y se añadieron gota a gota al matraz de reacción de modo que la temperatura en el matraz de reacción no superara 65°C. La mezcla de reacción se agitó hasta que el contenido de NCO era aproximadamente 12,33%. Se añadieron al matraz 523 g del poliéster PE1, 0,70 g de TNPP y 0,14 g de DBTL. La mezcla de reacción se mantuvo a 70°C hasta que el contenido de NCO residual era inferior a 0,2%. Se añadieron finalmente 0,04 g de HQ, 0,05 g de TNPP y 301 g de IBOA. Se obtuvo una viscosidad (Höppler, ISO 12058 a 60°C) de 1150 mPas

Ejemplo 4:

- 35 Se sintetizó un oligómero de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1, usando las siguientes cantidades: 600 g de poliéster PE1, 0,54 g de TNPP, 104 g de diisocianato de tolueno hasta que el contenido de NCO era aproximadamente 3,57%. Después se añadieron 70 g de HEA, 0,27 g de TNPP, 0,05 g de HQ y 0,15 g de DABCO, y finalmente 0,15 g de HQ y 0,27 g de TNPP.

Ejemplo 5:

- 40 Se sintetizó un oligómero de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1, usando las siguientes cantidades: 1000 g de poliéster PE1, 0,94 g de TNPP, 222 g de IPDI y 0,36 g de dilaurato de dibutilestano hasta que el contenido de NCO era aproximadamente 3,43%. Después se añadieron 116 g de HEA, 0,67 g de TNPP, 0,67 g de HQ y 0,36 g de DBTL, y finalmente 0,33 g de HQ, 0,33 g de TNPP y 573 g de IBOA. Se obtuvo una viscosidad (Höppler, ISO 12058 a 60°C) de 2000 mPas.

Ejemplo comparativo 6R:

- 45 Se preparó un poliéster acrilado como sigue: en un reactor con doble camisa de 1 litro conectado a un baño de aceite equipado con un agitador, se añadieron 400 g de poliéster PE, 31,7 g de ácido acrílico, 14,2 g de ácido p-toluenosulfónico (PTSA), 288 g de tolueno, 0,73 g de óxido de cobre (Cu<sub>2</sub>O) y 0,55 g de MeHQ, 0,73 g de TNPP. La mezcla de reacción se calentó hasta reflujo (115-120°C en la masa) con flujo de oxígeno (1 m<sup>3</sup>/h). El agua se separó por destilación azeotrópica. Cuando no destilaba más agua, se añadieron 0,6 g de metilhidroquinona y 0,36 g de TNPP y se destiló el tolueno a presión reducida. El poliesteracrilato tenía una viscosidad de 1544 mPa a 60°C.

- 50 Ejemplo comparativo 7R:

Se preparó un poliéster acrilato como en el ejemplo comparativo 6R, excepto que se usaron 400 g de poliéster PE 2, 31,7 g de ácido acrílico; 14,2 g de PTSA, 288 g de tolueno, 0,73 g de Cu<sub>2</sub>O, 0,55 g de MeHQ y 0,73 g de TNPP. Se añadieron 0,36 g de MeHQ y 0,36 g de TNPP después de destilación azeotrópica. El

## ES 2 630 827 T3

poliesteracrilato tenía una viscosidad a 60°C de 898 mPa.s (Höppler, ISO 12058 a 60°C).

Ejemplos 8 a 14 y ejemplos comparativos 15R a 18R:

Se prepararon formulaciones curables por UV mezclando:

5 90 partes del producto obtenido, respectivamente en los ejemplos 1, 2, 3, 5, ejemplos comparativo 6R, 7R, o acrilato-uretano comercial (EBECRYL<sup>®</sup>210 y EBECRYL<sup>®</sup>8411)

5 partes de promotor de la adherencia (EBECRYL<sup>®</sup>171)

3 partes de fotoiniciador (ADDITOL<sup>®</sup>CPK)

2 partes de fotoiniciador (TPO-L)

10 Las formulaciones de UV se aplicaron mediante una revestidora de barra de 10 µm en acero galvanizado por inmersión en caliente (ejemplos 8 a 11 y ejemplos comparativos 15R a 17R) o acero electrocincado cromatado (ejemplos 12 a 14) y se expusieron a radiaciones UV de una lámpara de vapor de mercurio de presión media no focalizada de 120 W/cm para obtener películas no pegajosas.

15 Se ensayó en las muestras la resistencia a disolventes (ECCA T11), adherencia por trama cruzada (ISO 2409), adherencia y resistencia al agrietamiento por doblado (ensayo de doblado en T EN 13523-7), adherencia y resistencia al agrietamiento por deformación rápida (impacto inverso, ISO/DIS 6272 - ASTM D 2794) y adherencia en la deformación gradual por embutición (ISO 1520).

Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla.

Ej.	Oligómero del ej.	Resist. al disolvente (MEK DR)	Adherencia trama cruzada	Adherencia ISO 1520 (mm)	Doblado en T		Impacto inverso	
					adherencia	agrietamiento	adherencia	agrietamiento
8	Ej. 1	60	0	>8	0 T	0 T	>18 J	>18 J
9	Ej. 2	> 100	0	>8	0 T	0 T	>18 J	>18 J
10	Ej. 3	17	0	>8	0 T	0 T	>18 J	>18 J
11	Ej. 5	70	0	>8	1 T	0 T	>18 J	>18 J
12	Ej. 2	> 100	0	>8	0 T	0 T	>18 J	>18 J
13	Ej. 3	17	0	6	>1T	0 T	>18 J	>18 J
14	Ej. 5	70	0	>8	1 T	0 T	>18 J	>18 J
15R	Ej. 6R	5	0	6	>1 T	>1 T	1,96 J	>18 J
16R	Ej. 7R	20	0	6	>1 T	>1 T	1,96 J	>18 J
17R	EB <sup>®</sup> 210	> 100	2	>8	>1 T	0,5 T	< 1,96 J	>18 J
18R	EB <sup>®</sup> 8411	> 100	0	4	>1 T		1,96 J	

20 Como puede verse a partir de la comparación de los resultados obtenidos antes aquí, los oligómeros según la presente invención, permiten obtener revestimientos que tienen al mismo tiempo mejor resistencia química y a disolventes, junto con una mejor flexibilidad, adherencia y resistencia al agrietamiento en el doblado y deformación rápida.

## REIVINDICACIONES

1. Composición curable por radiación que comprende al menos un oligómero curable por radiación que tiene una cantidad de grupos etilénicamente insaturados polimerizables de al menos 0,3 meq/g de oligómero curable por radiación, y
- 5 que responde a la siguiente estructura (I)
- $$(C)-(B)-(A)-[(B)(C)]_x$$
- en donde (A) es el resto de uno o más poliésteres funcionalizados con hidroxilo, que tiene un peso molecular  $M_N$  mayor que 900, una temperatura de transición vítrea  $T_G$  y/o temperatura de fusión  $T_m$  menor de 30°C, y que se obtiene a partir de un constituyente ácido que comprende al menos 75% en moles de poliácido alifático saturado que
- 10 tiene de 4 a 14 átomos de carbono, y opcionalmente de 0 a 25% en moles de otro poliácido, y un constituyente alcohol,
- (B) es el resto de uno o más poliisocianatos,
- (C) es el resto de uno o más compuestos hidroxílicos etilénicamente insaturados, y x es de 0,5 a 10.
2. Composición curable por radiación según la reivindicación 1, en donde el poliéster funcionalizado con hidroxilo tiene un índice de hidroxilo de 10 a 180 mg de KOH/g.
- 15
3. Composición curable por radiación según la reivindicación 1 o 2, en donde el poliéster funcionalizado con hidroxilo se obtiene, con respecto a la cantidad total del constituyente ácido, a partir de 75 a 100% en moles de al menos un ácido dicarboxílico alifático saturado de cadena lineal que tiene de 4 a 14 átomos de carbono y opcionalmente de 0 a 25% en moles de al menos otro ácido policarboxílico alifático, cicloalifático y/o aromático y,
- 20 con respecto a la cantidad total del constituyente alcohol, a partir de 25 a 100% en moles de al menos un diol alifático de cadena ramificada y opcionalmente de 0 a 75% en moles de al menos otro poliol alifático o cicloalifático.
4. Composición curable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el poliisocianato se selecciona de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos.
5. Composición curable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el compuesto hidroxílico etilénicamente insaturado se selecciona de (met)acrilatos de monohidroxialquilo.
- 25
6. Composición curable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende al menos 15% en peso del oligómero curable por radiación.
7. Composición curable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende de 5 a 75% en peso de al menos un diluyente curable por radiación.
- 30
8. Composición curable por radiación según la reivindicación 7, en donde el diluyente curable por radiación es un (met)acrilato monofuncional.
9. Uso de una composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para aplicaciones de revestimiento.
10. Procedimiento para preparar un artículo revestido que comprende una etapa en donde el artículo se reviste con una composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 35
11. Procedimiento según la reivindicación 10, que comprende las siguientes etapas:
- (1) desenrollar una lámina de metal enrollada;
- (2) revestir la lámina de metal con la composición curable;
- (3) curar la composición; y
- 40 (4) volver a enrollar la lámina de metal revestida.