

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 215**

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: **12.07.2011** **PCT/EP2011/061827**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2012** **WO12013488**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2011** **E 11733662 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017** **EP 2598551**

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

30 Prioridad:

27.07.2010 EP 10170858

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.09.2017

73 Titular/es:

Allnex Belgium, S.A. (100.0%)
Square Marie-Curie, 11
1070 Brussels, BE

72 Inventor/es:

TIELEMANS, MICHEL y
BAURANT, JEAN-NOËL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 634 215 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 acuosas curables por radiación

La presente invención se refiere a composiciones acuosas curables por radiación que comprenden un polímero (met)acrílico etilénicamente insaturado dispersable en agua, a su preparación y uso.

5 Los polímeros acrílicos se han usado como la espina dorsal principal para el desarrollo de dispersiones poliméricas curables por radiación con propiedades peculiares. El polímero acrílico se prefiere a menudo cuando se necesitan producir revestimientos con buenas propiedades ópticas, buena adhesión o resistencia superior en exteriores. Las combinaciones de dispersiones poliméricas acrílicas obtenidas por polimerización en emulsión con moléculas poliacriladas como el triacrilato de trimetilolpropano se han usado durante mucho tiempo, por ejemplo, para
10 aplicaciones específicas como las placas para imágenes y de impresión. Sin embargo, el polímero no contiene la funcionalidad etilénicamente insaturada y no participa en consecuencia en la red de reticulación después de curado por radiación, dando como resultado una reducción pronunciada de las propiedades de resistencia química y mecánica, así como problemas adicionales de seguridad, salud y medio ambiente.

15 Para proporcionar el mejor rendimiento, es más deseable unir covalentemente funcionalidades etilénicamente insaturadas directamente al polímero acrílico. Para ello se han propuesto varias químicas de injerto homogéneas (a granel o en disolvente) o heterogéneas (en agua), incluyendo por ejemplo la reacción entre ácido carboxílico y epoxi, entre hidroxilo y N-metilol, entre anhídrido e hidroxilo o entre ácido carboxílico e hidroxilo. La dispersión polimérica resultante se estabiliza habitualmente por las cargas aniónicas presentes en el esqueleto del polímero y/o mediante el uso de un emulsionante apropiado.

20 Existe una demanda continua de dispersiones de polímero acrílico con resistencia química y/o mecánica mejorada.

En este contexto, se proporciona ahora una composición acuosa curable por radiación que comprende al menos un polímero etilénicamente insaturado (1) que es el producto de reacción de

- un polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** que contiene grupos hidroxilo pendientes o grupos isocianato pendientes y que contiene grupos pendientes capaces de volver al polímero dispersable en
25 medio acuoso, ya sea directamente o después de la reacción con un agente neutralizante;
- al menos un compuesto etilénicamente insaturado **B** que se puede polimerizar radicalmente bajo irradiación y que se une al polímero (met)acrílico **A** por un enlace de uretano;
- y, opcionalmente, al menos un agente neutralizante **C**,

30 en el que el polímero etilénicamente insaturado (1) tiene opcionalmente funcionalidad hidroxilo residual. Los compuestos **B** se seleccionan típicamente de compuestos polietilénicamente insaturados, usados solos o en combinación con uno o más compuestos monoetilénicamente insaturados. Lo más preferiblemente, los compuestos **B** son compuestos polietilénicamente insaturados.

35 Por un compuesto polietilénicamente insaturado se pretende designar en la invención un compuesto que contiene al menos 2 funciones etilénicamente insaturadas. Las al menos 2 funciones insaturadas se pueden seleccionar de grupos (met)acrílicos y/o grupos alílicos. Se prefieren grupos (met)acrílicos. Por (met)acrílico se pretende designar grupos acrílicos y/o grupos metacrílicos. Los grupos acrílicos son los más preferidos.

40 Por dispersable en agua se pretende designar en la presente invención un polímero que, cuando se mezcla con agua, forma un sistema polifásico de pequeñas partículas dispersadas en agua. Los grupos pendientes que hacen que el polímero sea dispersable en medio acuoso pueden ser de naturaleza iónica o no iónica. Preferiblemente son de naturaleza iónica y lo más preferiblemente son grupos ácidos o sales de los mismos. Los ejemplos de grupos ácidos adecuados incluyen ácido carboxílico, ácido sulfónico y/o ácido fosfónico. Las sales adecuadas son carboxilatos, sulfonatos y/o fosfonatos. Son ejemplos de cationes adecuados amonio, trimetilamonio, trietilamonio, sodio, potasio, litio. La estabilización no iónica es a menudo proporcionada por restos hidrófilos incluyendo poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) o copolímeros de bloque compuestos por los mismos.

45 El polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** usado en la invención tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea (Tg) comprendida entre -50 °C y +100 °C. Preferiblemente, la Tg de este polímero **A** es de al menos 0 °C, más preferiblemente de al menos 10 °C. Preferiblemente, la Tg de este polímero **A** es como máximo de 70 °C, más preferiblemente como máximo de 50 °C.

50 El polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** usado en la invención tiene preferiblemente un peso molecular medio ponderado (Mw) comprendido entre 2.000 y 100.000 dáltones. Preferiblemente, el Mw de este polímero **A** es al menos de 2.500 dáltones, típicamente de al menos 5.000 dáltones, más preferiblemente de al menos 10.000 dáltones. Preferiblemente, el Mw de este polímero **A** es como máximo de 50.000 dáltones, más preferiblemente como máximo de 20.000 dáltones.

El polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** usado en la invención tiene preferiblemente un peso molecular medio numérico (Mn) comprendido entre 1.000 y 25.000 dáltones, típicamente entre 1.000 y 20.000 dáltones. Preferiblemente, el Mn de este polímero **A** es de al menos 2.500 dáltones, típicamente de al menos 5.000 dáltones y preferiblemente como máximo de 10.000 dáltones.

- 5 El peso molecular medio numérico (Mn) y el peso molecular medio ponderado (Mw) se miden típicamente por cromatografía de permeación de gel (GPC). Las muestras se disuelven típicamente en THF y se inyectan en una columna 3xPLgel 5 µm Mixed-D LS de 300x7,5 mm de intervalo de MW de 162 a 377400 g/mol calibrada con patrones de poliestireno, a 40 °C.

- 10 El polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** usado en la invención es preferiblemente un copolímero aleatorio que contiene grupos ácidos pendientes, y que contiene grupos hidroxilo o isocianato pendientes.

Típicamente, el polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** tiene un número de equivalentes de hidroxilo de 0 meq/g a 1,5 meq/g. Típicamente, el polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** tiene un número de equivalentes de isocianato de 0 meq/g seco a 0,8 meq/g.

- 15 Los polímeros (met)acrílicos dispersables en agua **A** que tienen grupos hidroxilo pendientes tienen habitualmente un número de equivalentes de hidroxilo de al menos 0,1 meq/g, a menudo de al menos 0,2 meq/g, al menos de 0,3 meq/g o al menos de 0,35 meq/g. Típicamente tienen un número de equivalentes de hidroxilo de como máximo 0,9 meq/g, más típicamente de como máximo 0,7 meq/g.

- 20 Los polímeros (met)acrílicos dispersables en agua **A** que tienen grupos isocianato pendientes tienen habitualmente un número de equivalentes de isocianato de al menos 0,1 meq/g, a menudo de al menos 0,2 meq/g. Típicamente tienen un número de equivalentes de isocianato de como máximo 0,6 meq/g, más típicamente de como máximo 0,3 meq/g.

- 25 Típicamente, el polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** tiene un número de equivalentes de carboxilo de 0 meq/g a 3,5 meq/g. A menudo, el número de equivalentes de carboxilo es al menos de 0,2 meq/g, lo más a menudo de al menos 0,5 meq/g. A menudo, los equivalentes de carboxilo son como máximo de 2,5 meq/g, habitualmente como máximo de 1,8 meq/g, como máximo de 1 meq/g, lo más a menudo como máximo de 0,7 meq/g.

El polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** usado en la invención puede prepararse de cualquier manera conocida por el experto en la técnica usando procedimientos convencionales, pero generalmente se prepara mediante polimerización por radicales libres usando iniciadores de radicales y agentes de transferencia.

- 30 En una primera realización y preferida de la invención, el al menos un polímero etilénicamente insaturado (1) se obtiene haciendo reaccionar un polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** que contiene grupos hidroxilo pendientes con al menos un compuesto etilénicamente insaturado **B1** que es el producto de reacción de al menos un poliisocianato (b1) y de al menos un compuesto etilénicamente insaturado (b2) que contiene esencialmente un grupo funcional (o uno en promedio) capaz de reaccionar con grupos isocianato, y, opcionalmente, al menos un agente neutralizante **C**.

- 35 Los compuestos **B1** se seleccionan típicamente de compuestos polietilénicamente insaturados, usados solos o en combinación con uno o más compuestos monoetilénicamente insaturados. Lo más preferiblemente, los compuestos **B1** son compuestos polietilénicamente insaturados.

El polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** en esta realización se prepara habitualmente a partir de monómeros copolimerizables que comprenden:

- 40
- al menos un (met)acrilato (a1), que preferiblemente es un (met)acrilato de alquilo con 1 a 18 átomos de carbono en la cadena alquílica,
 - al menos un (met)acrilato de hidroxilo (a21) que tiene al menos una funcionalidad hidroxilo, que preferiblemente es un (met)acrilato de hidroxialquilo con 1 a 12 átomos de carbono en la cadena alquílica o un (met)acrilato polialcoxilado con 2 a 300, más típicamente de 2 a 60 átomos de carbono en la cadena polialcoxilada,
- 45
- al menos un monómero etilénicamente insaturado (a3) que contiene al menos un grupo ácido o sal del mismo capaz de hacer el polímero dispersable en medio acuoso,
 - opcionalmente, al menos otro monómero etilénicamente insaturado (a4) diferente de (a1) a (a3) y,
 - opcionalmente, al menos otro monómero etilénicamente insaturado (a5) diferente de (a1) a (a4) y que tiene una cadena lateral funcional capaz de proporcionar características adicionales al polímero.
- 50

Los monómeros (a1) son (met)acrilatos. El término "(met)acrilato", tal como se usa en el presente documento, pretende englobar compuestos de acrilato y metacrilato, que son compuestos que comprenden al menos un grupo

acrilato ($\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$) y/o metacrilato ($\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-$). Los compuestos que contienen sólo una funcionalidad (met)acrilato son altamente preferidos. Los ejemplos de tales monómeros incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de *terc*-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de 2-feniletilo, (met)acrilato de 3-fenilpropilo, (met)acrilato de 2-metoxietilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de butoxidietilenglicol, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de furfurilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de dicitlopentenilo, (met)acrilato de dicitlopenteniloxietilo, (met)acrilato de 4-*terc*-butilbutilciclohexilo, (met)acrilato de *beta*-fenoxietilo. Los monómeros preferidos (a1) son ésteres de (met)acrilato de un alcohol monofuncional que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 12 y lo más preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono en la cadena alquílica. La cadena alquílica puede ser lineal o ramificada. Son particularmente adecuados (met)acrilato de metilo, más en particular metacrilato de metilo, y/o (met)acrilato de n-butilo, más en particular acrilato de butilo.

Los (met)acrilatos de hidroxilo (a21) tienen ventajosamente al menos una funcionalidad hidroxilo. Se prefieren los (met)acrilatos de hidroxialquilo con 1 a 12 átomos de carbono en la cadena alquílica. Son igualmente adecuados los (met)acrilatos polialcoxilados con de 2 a 300 átomos de carbono en la cadena polialcoxilada, más típicamente de 2 a 60 átomos de carbono en la cadena polialcoxilada, en particular de 2 a 60 átomos en la cadena polialquilada. Son ejemplos de los mismos los ésteres (met)acrilato de alquilo de un poliol. La cadena alquílica puede ser lineal o ramificada. Por poliol se pretende designar un alcohol con al menos 2 grupos hidroxilo. Se prefieren los polioles que tienen una cadena alquilo lineal o ramificada con de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 y lo más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, y/o polioles que tienen una porción polioxialquilada lineal o ramificada que contiene de 2 a 300 átomos de carbono, más en particular de 2 a 60 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados de (met)acrilatos de hidroxilo (a21) incluyen (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, mono(met)acrilato de poli(óxido de etileno), mono(met)acrilato de poli(óxido de propileno) y copolímeros de bloque de mono(met)acrilato de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno). Se prefieren (met)acrilato de hidroxietilo, y más en particular acrilato de hidroxietilo, y/o mono (met)acrilatos de poli(óxido de etileno) tales como monometacrilato de polietilenglicol ($n = 6$). Cualquiera de estos (met)acrilatos de hidroxilo se puede hacer reaccionar adicionalmente con lactonas, que se añaden a estos hidroxilos en una reacción de apertura del anillo. Son ejemplos de lactonas adecuadas γ -butirolactona, δ -valerolactona y, en particular, ϵ -caprolactona. Glicolida y lactida pueden utilizarse para el mismo fin.

El grupo ácido de monómeros (a3) se puede seleccionar entre ácido carboxílico, ácido sulfónico y/o ácidos fosfónicos. Los monómeros carboxílicos adecuados incluyen ácido (met)acrílico, (met)acrilato de β -carboxietilo, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido 3-(met)acrilamido-3-metilbutanoico, ácido 10-(met)acrilamidoundecanoico, ácido 2-(met)acrilamido-2-hidroxiacético, ácido vinilacético, ácido alilacético y sales de los mismos (de cualquiera de estos). Se prefieren el ácido acrílico y el ácido metacrílico, usados solos o en combinación. Los monómeros sulfónicos adecuados incluyen ácido 2-(met)acrilatoetilsulfónico, ácido 3-(met)acrilatopropilsulfónico, ácido 2-(met)acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico y sales de los mismos (de cualquiera de estos). Los monómeros fosfónicos adecuados incluyen ácido vinilfosfónico y sales de los mismos. Las sales incluyen cualquiera de los carboxilatos, sulfonatos y fosfonatos en los que el catión es amonio, trimetilamonio, trietilamonio, litio, sodio, potasio. Los monómeros (a3) preferidos son ácido (met)acrílico (por ejemplo, ácido metacrílico) y/o ácido vinilfosfónico.

Los monómeros usados para preparar el polímero (met)acrílico dispersable en agua A usado en la invención pueden comprender, opcionalmente, al menos otro monómero etilénicamente insaturado (a4) diferente de los monómeros (a1) a (a3). Los ejemplos de tales monómeros (a4) incluyen (met)acrilamidas así como sus derivados, hidroxialquil(met)acrilamidas que tienen de 1 a 18 átomos de carbono en la cadena alquílica, (met)acrilonitrilo, monómeros estirénicos y/o monómeros vinílicos. Son ejemplos de los mismos N-*terc*-butil(met)acrilamida, N-*terc*-hexil(met)acrilamida, N-*terc*-octil(met)acrilamida, N-(1-metilundecil)(met)acrilamida, N-(1,5-dimetil-1-hexil)(met)acrilamida, N-(1,1-dimetil-2-fenil)etil(met)acrilamida, N-difenilmetil(met)acrilamida, N-ciclohexil(met)acrilamida, N-(1-metilbutil)(met)acrilamida, N-ftalimidometil(met)acrilamida, N-(1,1,3-trimetil-4,4'-diciano-but-3-enil)-(met)acrilamida, estireno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, N-vinilimidazol, N-acrilamido-1,3-dihidroxiisindolina, viniltolueno, propionato de vinilo, cloruro de vinilo, éteres vinílicos como metilviniléter, etilviniléter, propilviniléter, butilviniléter, isobutilviniléter, hexilviniléter, ciclohexilviniléter, isooctilviniléter, nonilviniléter, decilviniléter, dodecilviniléter, octadecilviniléter y similares, ésteres vinílicos y en particular ésteres vinílicos de un alcohol que tiene de 1 a 18 átomos de carbono en la cadena alquilo, que pueden ser lineales o ramificados. Los ejemplos de tales ésteres vinílicos incluyen acetato de vinilo y versatatos de vinilo obtenidos a partir de ácido versático C9, C10 o C11. Cuando se hidroxilan, los monómeros (a4) se pueden hacer reaccionar adicionalmente con lactonas, que se añaden a estos hidroxilos en una reacción de apertura del anillo. Son ejemplos de lactonas adecuadas γ -butirolactona, δ -valerolactona y, en particular, ϵ -caprolactona. Glicolida y lactida pueden usarse para el mismo fin. En lo anterior, son particularmente preferidos estireno, acrilamida y acrilonitrilo.

Los monómeros usados para preparar el polímero (met)acrílico dispersable en agua A usado en la invención pueden comprender adicionalmente, opcionalmente, al menos otro monómero etilénicamente insaturado (a5) diferente de los

monómeros (a1) a (a4) y que tiene una cadena lateral funcional capaz de proporcionar características adicionales al polímero. Los ejemplos de tales otras cadenas laterales funcionales incluyen grupos amina, epoxi, aziridina, cetona, acetoacetoxi, alcoxisilano, metilol, halógeno y/o fósforo. Los ejemplos de monómeros (a5) portadores de funcionalidad epoxi incluyen epoxi(met)acrilatos que tienen al menos un grupo (met)acrilato y al menos un grupo epoxi. Los ejemplos de tales compuestos incluyen (met)acrilato de glicidilo y (met)acrilato de epoxiciclohexilo. Los ejemplos de monómeros (a5) portadores de funcionalidad amino incluyen (met)acrilato de dimetilaminoetil, (met)acrilato de dietilaminoetil, (met)acrilato de t-butilaminoetil, 3-dimetilaminopropil(met)acrilamida, (met)acrilato de ureidoetil, ureidoetil(met)acrilamida, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina. Los ejemplos de monómeros (a5) portadores de una funcionalidad de fósforo incluyen (met)acrilatos de (hidroxil)fosfinilalquilo C1-4, (met)acrilatos de (dihidroxil)fosfinilalquilo C1-4, ésteres monodifosfato de hidroxietil(met)acrilato(met)acrilato, ésteres difosfato de hidroxietil(met)acrilato, N-(1,1-dimetil-3-dietoxifosfono)propil(met)acrilamida. Los ejemplos de monómeros (a5) portadores de una funcionalidad halógeno incluyen (met)acrilato de trifluoroetil. Ejemplos de monómeros (a5) portadores de una funcionalidad cetona incluyen diacetonaacrilamida, (met)acrilato de acetoacetoxietil. Los ejemplos de monómeros (a5) portadores de una funcionalidad alcoxisilano incluyen viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, viniltris-(2-metoxietoxi)silano, gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano, gamma-metacriloxipropiltriethoxisilano. Otros ejemplos adecuados de monómeros (a5) incluyen (met)acrilato de alilo, N-metilol(met)acrilamida, n-butoximetil(met)acrilamida, isobutoximetil(met)acrilamina. En una realización específica, el monómero etilénicamente insaturado (a5) con otra cadena lateral funcional se selecciona entre aquellos compuestos que contienen cadenas laterales lineales o ramificadas de alquilo C8-C24, capaces de proporcionar un efecto tensioactivo y de estabilizar el polímero en agua. Se hace referencia a estas moléculas que tienen al mismo tiempo el papel de monómero y tensioactivo como "tensiómero". Los productos incluidos en esta categoría incluyen (met)acrilatos de alquilpolietoxilo, (met)acrilatos de alquilpolipropoxilo y (met)acrilatos de triestirilfenolpolietoxilo. Se prefieren los monómeros (a5) con grupos epoxi y/o amina. Es particularmente adecuado (met)acrilato de ureidoetil.

Los monómeros (a1) a (a5) se pueden combinar en cualquier posible fracción en peso, aunque la cantidad de monómeros hidroxilados (a21) usados se limita generalmente al 50 %, preferiblemente al 25 %, más preferiblemente al 15 %, lo más preferiblemente al 10 % en peso o incluso al 5 % en peso, basada en el peso total de los monómeros (a1) a (a5) usados para preparar el polímero (met)acrílico dispersable en agua A. La cantidad de monómeros ácidos (a3) se limita generalmente al 25 %, preferiblemente al 10 %, lo más preferiblemente al 5 % en peso, basada en el peso total de los monómeros (a1) a (a5) usados. La cantidad de los monómeros adicionales opcionales (a4) se limita generalmente al 25 %, preferiblemente al 15 %, lo más preferiblemente al 5 % en peso, basada en el peso total de los monómeros (a1) a (a5) usados. La cantidad del monómero funcional opcional (a5) se limita generalmente al 25 %, preferiblemente al 10 %, lo más preferiblemente al 5 % en peso, basada en el peso total de los monómeros (a1) a (a5) usados.

La cantidad del polímero (met)acrílico dispersable en agua A usado para preparar el polímero (1) de la invención es habitualmente del 30 % al 95 % en peso, basada en el peso total del polímero etilénicamente insaturado (1). Preferiblemente esta cantidad es de al menos 50 % en peso, más preferiblemente al menos 60 % en peso. Preferiblemente, esta cantidad es de como máximo 80 % en peso, más preferiblemente como máximo 70 % en peso.

Por poliisocianato (b1) se pretende designar compuestos orgánicos que comprenden al menos 2 grupos isocianato. Preferiblemente, el poliisocianato (b1) comprende no más de 3 grupos isocianato. Los diisocianatos son los más preferidos. El compuesto de poliisocianato se selecciona generalmente de poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos o combinaciones de los mismos. Son ejemplos de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1,1'-metilenbis-[4-isocianatociclohexano] (H12MDI), 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI). Son poliisocianatos alifáticos que contienen más de dos grupos isocianato, por ejemplo, los derivados de los diisocianatos anteriormente mencionados tales como los derivados de biuret y trimérico de 1,6-diisocianatohexano. Son ejemplos de poliisocianatos aromáticos 1,4-diisocianatobenceno (BDI), 2,4-diisocianatotolueno (TDI), 1,1'-metilenbis-[4-isocianatobenceno] (MDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianato de tolidina (TODI) y diisocianato de p-fenileno (PPDI).

El poliisocianato se selecciona preferiblemente de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos. Se prefiere especialmente 1,6-diisocianatohexano (HDI).

La cantidad de compuesto de poliisocianato (b1) usada para preparar el polímero (1) de la invención es habitualmente de 0,1 % a 25 % en peso, más típicamente de 0,1 % a 20 % en peso, basada en el peso total del copolímero etilénicamente insaturado (1). Preferiblemente esta cantidad es de al menos 1 % en peso, típicamente de al menos 2 % en peso, más preferiblemente de al menos 2,5 % en peso. Preferiblemente, esta cantidad es como máximo de 10 % en peso, más preferiblemente como máximo de 5 % en peso.

Los compuestos (b2) se pueden seleccionar de uno o más compuestos polietilénicamente insaturados (b21) y/o de uno o más compuestos monoetilénicamente insaturados (b22). Los compuestos (b2) se seleccionan típicamente de compuestos polietilénicamente insaturados (b21), usados solos o en combinación con uno o más compuestos monoetilénicamente insaturados (b22). Lo más preferiblemente, los compuestos (b2) son compuestos

polietilénicamente insaturados. Los compuestos monoetilénicamente insaturados también pueden usarse solos, aunque esto es menos preferido.

Por un compuesto polietilénicamente insaturado (b21) se pretende designar un compuesto que contiene al menos 2 funciones etilénicamente insaturadas además del esencialmente un grupo reactivo (o uno en promedio) capaz de reaccionar con grupos isocianato, que preferiblemente es un grupo nucleófilo capaz de reaccionar con grupos isocianato, y lo más preferiblemente es un grupo hidroxilo. Las al menos 2 funciones etilénicamente insaturadas pueden seleccionarse entre grupos (met)acrílicos y/o grupos alílicos. Por (met)acrílico se pretende designar grupos acrílicos y/o grupos metacrílicos. Se prefieren los grupos acrílicos. Preferiblemente, el compuesto polietilénicamente insaturado (b21) es un compuesto de monohidroxipoli(met)acrilato, lo más preferiblemente es un compuesto de monohidroxipoliacrilato. Los compuestos útiles (b21) incluyen p.ej. los productos de esterificación de polioles alifáticos y/o aromáticos con ácido (met)acrílico que tienen una funcionalidad hidroxilo media residual de aproximadamente 1. Se prefieren los productos de esterificación parcial del ácido (met)acrílico con polioles tri-, tetra-, penta- y/o hexahidroxílicos. También es posible usar productos de reacción de tales polioles con óxido de etileno y/o óxido de propileno, o productos de reacción de tales polioles con lactonas, que se añaden a estos polioles en una reacción de apertura del anillo. Son ejemplos de lactonas adecuadas γ -butirolactona, δ -valerolactona y, en particular, ϵ -caprolactona. Glicolida y lactida pueden usarse para el mismo fin. Estos polioles modificados o no modificados se esterifican en parte con ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos hasta que se alcanza la funcionalidad hidroxilo deseada. Es bien conocido por los expertos en la técnica que la (met)acrilación de los polioles continúa hasta una mezcla de componentes de (met)acrilato y que una manera fácil y adecuada de caracterizar la mezcla es midiendo su valor de hidroxilo (mg de KOH/g) usando un método apropiado (p.ej., un método de titulación).

Son compuestos adecuados los ésteres (met)acrílicos de polioles lineales y/o ramificados en los que al menos una funcionalidad hidroxilo permanece libre. Son particularmente preferidos los compuestos que comprenden al menos dos funciones (met)acrilo tales como diacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de ditrimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol y sus equivalentes (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados. Son particularmente preferidos pentaeritritol poliacrílico: una mezcla que contiene esencialmente diacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol; y/o dipentaeritritol poliacrílico: una mezcla que contiene esencialmente tetraacrilato de dipentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol. Son otros ejemplos adecuados de compuestos (b21) compuestos obtenidos de la reacción de ácido (met)acrílico con compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos que portan una funcionalidad epoxi y opcionalmente al menos una funcionalidad (met)acrílica. Es un ejemplo de productos que entran en esta categoría el producto de reacción del ácido (met)acrílico con metacrilato de glicidilo.

Son ejemplos de compuestos monoetilénicamente insaturados (b22) que pueden usarse, p.ej., los monómeros (a2) enumerados anteriormente. Otros ejemplos incluyen compuestos obtenidos de la reacción de un ácido carboxílico alifático, cicloalifático o aromático con otro compuesto que porta al menos una funcionalidad epoxi y con un compuesto que tiene un grupo (met)acrilato y al menos un grupo ácido carboxílico. Se prefieren los compuestos obtenidos de la reacción de un ácido carboxílico alifático, cicloalifático o aromático con otro compuesto que porta una funcionalidad epoxi y una funcionalidad etilénicamente insaturada. Se obtienen otros compuestos preferidos a partir de la reacción de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado con otro compuesto que porta una funcionalidad epoxi.

Es particularmente adecuada la reacción del éster glicídico de un ácido versático C9-C11 (p. Cardura®E10P) con ácido (met)acrílico.

La cantidad de los compuestos etilénicamente insaturados (b2, en este caso (b21) y/o (b22) usados para preparar el polímero etilénicamente insaturado (1) de la invención es habitualmente de 1 % a 60 %, a menudo de 5 % a 60 % en peso, basada en el peso total del polímero etilénicamente insaturado (1). Preferiblemente, esta cantidad es de al menos 10 % en peso, más preferiblemente de al menos 20 % en peso. Preferiblemente, esta cantidad es como máximo de 50 % en peso, más preferiblemente como máximo de 40 % en peso. En esta primera realización, los compuestos (b1) y (b2) se usan típicamente en una relación de equivalentes de isocianato a hidroxilo de 1: 0,5 a 1: 0,75, preferiblemente de 1: 0,5 a 1: 0,6.

Preferiblemente, la relación en peso entre compuestos polietilénicamente insaturados (b21) y compuestos monoetilénicamente insaturados (b22) es de 1: 0 a 0: 1, preferiblemente esta relación es de 1: 0 a 1: 1, más preferiblemente esta relación es de 1: 0 a 1: 0,5, aún más preferiblemente esta relación es de 1: 0 a 1: 0,25, lo más preferiblemente esta relación es de aproximadamente 1: 0.

El al menos un compuesto etilénicamente insaturado **B1** en esta primera realización preferiblemente se caracteriza por un nivel de funcionalidad isocianato residual de entre 0,1 y 3,75 meq/g, típicamente de entre 0,1 y 3,5 meq/g. Preferiblemente, este nivel es de al menos 0,2 meq/g, más preferiblemente de al menos 0,3 meq/g. Preferiblemente, este nivel es como máximo de 2,0 meq/g, más preferiblemente como máximo de 1,0 meq/g. El al menos un compuesto etilénicamente insaturado **B1** en esta primera realización preferiblemente se caracteriza por un nivel de funcionalidad alofanato comprendido entre 0 y 1,0 meq/g. Preferiblemente, este nivel es de al menos 0,01 meq/g,

más preferiblemente de al menos 0,05 meq/g. Preferiblemente, este nivel es de como máximo 0,75 meq/g, más preferiblemente de como máximo 0,5 meq/g.

Preferiblemente, el compuesto etilénicamente insaturado **B1** en esta primera realización tiene un nivel residual de funcionalidad isocianato y un nivel de funcionalidad alofanato como se ha especificado anteriormente.

- 5 En esta primera realización, los compuestos **B1** y el polímero A (met)acrílico dispersable en agua se usan preferiblemente en una relación de equivalentes de isocianatos a cantidad total de grupos hidroxilo proporcionada por el polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** de 0,05: 1 a 1: 1, preferiblemente de 0,5: 1 a 1: 1, lo más preferiblemente de 0,75: 1 a 1: 1. Cuando hay un exceso de equivalentes de hidroxilo frente a equivalentes de isocianato, el polímero etilénicamente insaturado (1) contiene funciones hidroxilo pendientes residuales capaces de reaccionar térmicamente después de la aplicación de la dispersión polimérica, por ejemplo mediante un mecanismo de curado dual.

- 15 Preferiblemente, el nivel de isocianatos libres (b1) después de la reacción del compuesto **B1** con el polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** es lo más bajo posible. Preferiblemente, este nivel está entre 0 y 0,05 meq/g de polímero etilénicamente insaturado (1). Preferiblemente, este nivel es de como máximo 0,02 meq/g. Preferiblemente, el IOH de los compuestos (b21) se selecciona en el intervalo inferior para evitar la presencia de altas cantidades de moléculas polihidroxiladas que pueden conducir a la formación de productos de peso molecular demasiado alto y posiblemente a la formación de geles. Por polihidroxilado se pretende designar compuestos (b21) que comprenden dos o más grupos hidroxilo.

- 20 Preferentemente, los compuestos (b21) comprenden menos del 10 % en peso, más preferiblemente menos del 5 % en peso, aún más preferiblemente menos del 3 % en peso de moléculas que contienen dos o más grupos hidroxilo, con relación a la cantidad total de compuestos (b21), p.ej. para asegurar un mejor control del PM y la viscosidad de los polímeros (1) de la invención.

- 25 Preferiblemente, la etapa de uretanización es seguida por la formación adicional de alofanatos a partir de la reacción de 0,1 a 25 %, preferiblemente de 1 a 20 %, lo más preferiblemente de 10 a 20 % del nivel de isocianato obtenido después de completar la reacción estequiométrica entre el isocianato (b1) y el poliácrlato (b21). Este procedimiento tiene por objeto reducir el nivel de poliisocianato libre (b1) y al mismo tiempo aumenta la funcionalidad (met)acrilato del aducto (B1).

- 30 En una segunda realización de la invención, el al menos un polímero etilénicamente insaturado (1) se obtiene haciendo reaccionar un polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** que contiene grupos isocianato pendientes con al menos un compuesto etilénicamente insaturado **B2**, que es un compuesto etilénicamente insaturado (b2) que contiene esencialmente un grupo funcional (o uno en promedio) capaz de reaccionar con grupos isocianato y, opcionalmente, con al menos un agente neutralizante **C**. Los compuestos **B2** se seleccionan típicamente de compuestos polietilénicamente insaturados, usados solos o en combinación con uno o más compuestos monoetilénicamente insaturados. Lo más preferiblemente, los compuestos **B2** son compuestos polietilénicamente insaturados. Se dan ejemplos de tales compuestos anteriormente-véanse (b21) y (b22).

- 40 En esta segunda realización de la invención, el polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** se puede preparar a partir de los monómeros (a1) a (a5) como se ha descrito anteriormente, con la excepción de que los monómeros (a21) se reemplazan por uno o más monómero etilénicamente insaturados (a22) que contienen al menos una funcionalidad isocianato capaz de reaccionar con el al menos un compuesto (b2) (o (B2)). Los ejemplos de tales monómeros (a22) incluyen metacrilato de 2-isocianatoetilo (MOI®, Showa Denko), acrilato de 2-isocianatoetilo (AOI®, Showa Denko), isocianato de 1,1-bis(acrililoximetil)etilo (BEI®, Sowa Denko) e isocianato de alfa, alfa'-dimetil-m-isopropenilbencilo (TMI®, Cytec). También puede ser el monoadducto entre un diisocianato alifático o aromático y un (met)acrilato de hidroxialquilo. Son ejemplos adecuados de tales monómeros, por ejemplo, los monoadductos entre HDI, IPDI, H12MDI, TDI o MDI y (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo o (met)acrilato de hidroxibutilo. La cantidad de monómeros de isocianato (a22) usada se limita generalmente al 25 %, preferiblemente al 15 %, lo más preferiblemente al 5 % en peso, basada en el peso total de los monómeros (a1) a (a5) usados para preparar el polímero (met)acrílico dispersable en agua **A**.

- 50 En esta segunda realización de la invención, el injerto del polímero acrílico puede ocurrir directamente por la reacción con el compuesto etilénicamente insaturado (b2) (o (B2)) sin necesidad de elaborar un aducto funcional de uretano preliminar. Otro beneficio de este enfoque está relacionado con la posibilidad de injertar cualquier compuesto adecuado adicional que tenga una funcionalidad capaz de reaccionar con isocianatos. Los compuestos adecuados que entran en esta categoría son alquilalcoholes; alquilarilalcoholes; alquilalcoholes etoxilados y/o propoxilados y alquilarilalcoholes etoxilados y/o propoxilados.

- 55 En una primera variante de la invención, las composiciones acuosas curables por radiación pueden comprender al menos un polímero insaturado (1) según la primera realización descrita anteriormente.

En una segunda variante de la invención, las composiciones acuosas curables por radiación pueden comprender al menos un polímero insaturado (1) según la segunda realización descrita anteriormente.

En una tercera variante de la invención, las composiciones acuosas curables por radiación pueden comprender al menos un polímero insaturado (1) según esta primera realización y al menos un polímero insaturado (1) según esta segunda realización.

El agente de neutralización opcional **C**, en cualquiera de las realizaciones o variantes anteriores, puede ser cualquier agente neutralizante orgánico o inorgánico adecuado. Son adecuados para uso en la presente invención, por ejemplo, amoníaco, aminas orgánicas volátiles y/o bases inorgánicas seleccionadas entre hidróxidos, hidruros, carbonatos y bicarbonatos metálicos. Son aminas orgánicas volátiles particularmente adecuadas las aminas terciarias orgánicas volátiles tales como trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina, tributilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilanilina, N-etilmorfolina, N-etilmorfolina, N-metilpiperazina, N-metilpirrolidina y N-metilpiperidina. Las bases inorgánicas particularmente adecuadas son bases inorgánicas no volátiles que comprenden cationes metálicos monovalentes, preferiblemente metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio y aniones tales como hidróxidos, hidruros, carbonatos y bicarbonatos. La cantidad total de estos agentes neutralizantes se puede calcular según la cantidad total de grupos ácidos para neutralizar. El agente neutralizante puede usarse con una relación de equivalentes que varía de 0,5: 1 a 1: 1 basada en los grupos para neutralizar, tales como grupos ácidos. Es más preferida una relación de equivalentes de 0,9: 1 a 1: 1. Generalmente, una relación estequiométrica de aproximadamente 1: 1 es la más preferida.

Preferiblemente, el polímero etilénicamente insaturado (1) según la invención tiene un nivel residual de funcionalidad hidroxilo de entre 0 y 2 meq/g. Preferiblemente, este nivel es como máximo de 1 meq/g, más preferiblemente como máximo de 0,5 meq/g. Preferiblemente, este nivel es de al menos 0,01 meq/g, más preferiblemente de al menos 0,05 meq/g.

Preferiblemente, el polímero polimérico etilénicamente insaturado (1) según la invención tiene un nivel residual de funciones etilénicamente insaturadas de entre 0,1 y 6 meq/g, a menudo de entre 1 y 6 meq/g. Este nivel preferiblemente es como máximo de 5 meq/g, más preferiblemente como máximo de 4 meq/g. Preferiblemente, este nivel es de al menos 1 meq/g, más preferiblemente de al menos 1,5 meq/g, aún más preferiblemente de al menos 2 meq/g, lo más preferiblemente de al menos 3 meq/g.

Preferiblemente, el polímero etilénicamente insaturado (1) según la invención se caracteriza por una temperatura de transición vítrea (Tg) comprendida entre -50 °C y +100 °C. Preferiblemente, la Tg es de al menos -20 °C, más preferiblemente de al menos 0 °C. Preferiblemente, la Tg es como máximo de 70 °C, más preferiblemente como máximo de 50 °C.

Preferiblemente, el polímero etilénicamente insaturado (1) tiene un nivel residual de funcionalidad hidroxilo, un nivel residual de funciones etilénicamente insaturadas, y preferiblemente también una temperatura de transición vítrea como se ha especificado anteriormente.

En una realización preferida, el polímero etilénicamente insaturado (1) de la invención es un polímero acrílico (met)acrilado, más preferiblemente un polímero acrílico acrilado.

La cantidad del polímero etilénicamente insaturado (1) en la composición de la invención está generalmente entre 10 % y 45 % en peso. Preferiblemente, esta cantidad es de al menos 25 % en peso, y preferiblemente como máximo de 35 % en peso, basada en el peso total de la composición acuosa curable por radiación de la invención.

La composición de la invención, además del al menos un polímero etilénicamente insaturado (1) puede comprender, opcionalmente, al menos otro compuesto etilénicamente insaturado (2) y/o al menos un emulsionante (3). Por "adicional" se pretende designar aquí un compuesto diferente del polímero etilénicamente insaturado (1).

Típicamente, el compuesto etilénicamente insaturado (2) es un compuesto polietilénicamente insaturado.

El compuesto etilénicamente insaturado (2) puede ser un compuesto polietilénicamente insaturado (21) que comprende, p.ej., esencialmente ninguna funcionalidad (lo más preferiblemente ninguna) que sea capaz de reaccionar con un grupo isocianato. Como alternativa, el compuesto etilénicamente insaturado (2) puede ser un compuesto polietilénicamente insaturado (21) que comprende una funcionalidad que es capaz de reaccionar con un grupo isocianato.

Se prefieren particularmente los polioles polihidroxílicos alifáticos y aromáticos que han sido totalmente esterificados con ácido (met)acrílico y que no contienen sustancialmente ninguna funcionalidad hidroxilo en la molécula. Son adecuados los productos de esterificación del ácido (met)acrílico con polioles di-, tri-, tetra-, penta- y/o hexahidroxílicos y mezclas de los mismos. Son adecuados en particular los productos de esterificación del ácido (met)acrílico con polioles tri-, tetra-, penta- y/o hexahidroxílicos y mezclas de los mismos. En este contexto, también es posible usar productos de reacción de tales polioles con óxido de etileno y/o óxido de propileno o mezclas de los mismos, o productos de reacción de tales polioles con lactonas, que se añaden a estos polioles en una reacción de apertura del anillo. Son ejemplos de lactonas adecuadas γ -butirolactona y, en particular, δ -valerolactona y ϵ -caprolactona. Glicolida y lactida pueden usarse para el mismo fin. Son compuestos empleados con preferencia polioles alcoxilados que no tienen más de dos grupos alcoxi por funcionalidad hidroxilo, y polioles modificados con ϵ -caprolactona. Estos polioles modificados o no modificados están preferiblemente totalmente esterificados con ácido

acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos hasta que sustancialmente no queda ninguna funcionalidad hidroxilo. Son ejemplos de compuestos poliinsaturados de esta categoría diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 2,3-butanodiol, diacrilatos de polioles renovables, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de glicerol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, hexaacrilato de dipentaeritritol y sus equivalentes (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados, así como mezclas de los mismos. También es posible usar cualquier compuesto de la categoría de (met)acrilatos de uretano, epoxi(met)acrilatos y/o (met)acrilatos de poliéster. Una manera fácil y adecuada de caracterizar el producto es midiendo su valor de hidroxilo, que debe ser cercano a cero.

También son adecuados compuestos que contienen poli(met)acrilato de bajo peso molecular (22), más preferiblemente compuestos que contienen poli(acrilato) de bajo peso molecular. Son particularmente adecuados los (met)acrilatos de poliéster, los (met)acrilatos de uretano, los epoxi(met)acrilatos, los (met)acrilatos de poliéter y/o los (met)acrilatos de amina con al menos dos grupos (met)acrilato y un peso molecular de 200 a 5.000 dáltones, a menudo de 220 a 5.000 dáltones, preferiblemente como máximo 3.000 dáltones, lo más preferiblemente como máximo 1.000 dáltones. A menudo se calculan los pesos moleculares de tales compuestos de bajo peso molecular, especialmente si el peso molecular es inferior a 1.000 dáltones. Son particularmente preferidos en esta categoría los (met)acrilatos de uretano y/o los epoxi(met)acrilatos de bajo peso molecular. A menudo se calculan los pesos moleculares de tales compuestos de bajo peso molecular, especialmente si el peso molecular es inferior a 1.000 dáltones.

Se pueden preparar (met)acrilatos de uretano haciendo reaccionar un poliisocianato (preferiblemente un diisocianato) tal como diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), 1,1'-metilenbis-[4-isocianatociclohexano] (H12MDI) o diisocianato de tolueno (TDI), con un (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo. Para extender la cadena, pueden añadirse alcoholes mono- y/o polihidroxílicos, preferiblemente alcoholes polihidroxílicos y/o poliésteres, poliéteres o policarbonatos que contienen grupos hidroxilo para proporcionar respectivamente uretanos de poliéster, uretanos de poliéter y uretanos de policarbonato que contienen insaturaciones (met)acrílicas. Preferiblemente, los (met)acrilatos de uretano tienen un peso molecular medio numérico (Mn) inferior a 5.000. Los más preferidos son los acrilatos de uretano comercializados como EBECRYL®1290, EBECRYL®230, EBECRYL®270 y EBECRYL®4883.

Los epoxi(met)acrilatos pueden obtenerse por reacción de ácido (met)acrílico con epóxidos, preferiblemente poliepóxidos, concretamente compuestos que comprenden al menos dos funciones epóxido. Los poliepóxidos se eligen generalmente entre glicidiléteres de alcoholes aromáticos o alifáticos, polioles y de poliepóxidos cicloalifáticos. Los epóxidos preferidos son diglicidiléteres de dioles aromáticos y alifáticos y diepóxidos cicloalifáticos, tales como el diglicidiléter de bisfenol A, diglicidiléter de bisfenol F, diglicidiléter de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno), diglicidiléter de poli(óxido de etileno), diglicidiléter de poli(óxido de propileno), diglicidiléter de 1,6-hexanodiol, diglicidiléter de 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, 2,3-butanodiol o dioles renovables adecuados. Se prefiere particularmente el diglicidiléter de bisfenol-A. También pueden usarse aceites naturales epoxidados o copolímeros de fenol-formaldehído epoxidados (también conocidos como novolacas). Los ejemplos de aceites naturales incluyen aceite de soja, aceite de linaza, aceite de perilla, aceite de pescado, aceite de ricino deshidratado, aceite de tung, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de palmiste, aceite de cacahuete, aceite de girasol, aceite de cártamo o aceite de ricino. Los aceites naturales epoxidados particularmente adecuados incluyen tria- y tetraacrilato de aceite de soja epoxidado, triacrilato de aceite de ricino epoxidado, tetra- y pentaacrilato de aceite de linaza epoxidado. Estos compuestos etilénicamente insaturados (22) se pueden incorporar durante o después del proceso de reacción, antes de la dispersión en agua, o después de la dispersión polimérica. Estos compuestos generalmente son autoemulsionantes, o se emulsionan externamente en presencia del polímero (met)acrílico etilénicamente insaturado (1) en la dispersión. También es posible emulsionarlos antes de ser añadidos al polímero (met)acrílico etilénicamente insaturado (1) en la dispersión.

La cantidad de compuestos etilénicamente insaturados (22) en la composición acuosa curable por radiación de la invención está habitualmente entre 1 % y 50 % en peso, basada en el peso total del polímero (met)acrílico etilénicamente insaturado (1). Preferiblemente, esta cantidad es de al menos 10 % en peso y preferiblemente como máximo de 25 % en peso.

Otros compuestos (2) que se pueden añadir opcionalmente a la composición de la invención son oligómeros o polímeros (23) que son diferentes de (1) y que contienen preferiblemente al menos una funcionalidad etilénicamente insaturada, aunque pueden contener cualquier otra funcionalidad capaz de conferir cualquier propiedad deseada a la composición final. Estos compuestos (23) tienen típicamente un peso molecular medio ponderado de entre 1.000 y 10.000.000 dáltones, a menudo de entre 3.000 y 10.000.000 dáltones según se mide por GPC. Preferiblemente, el peso molecular de estos compuestos (23) es de al menos 5.000, más preferiblemente de al menos 10.000 dáltones. Preferiblemente, el peso molecular de estos compuestos (23) es como máximo de 50.000, más preferiblemente como máximo de 20.000 dáltones.

Tales compuestos (23) se pueden seleccionar de uno o más (met)acrilatos de: poliuretanos, poliésteres, poliéteres y/o poliepóxidos.

Dependiendo de su naturaleza, los compuestos (23) se pueden dispersar en la dispersión (met)acrílica insaturada (1) o simplemente se pueden añadir a ella en el caso de que estén disponibles como dispersión o emulsión acuosa estable. Como alternativa, estos compuestos (23) se pueden añadir durante la producción del polímero etilénicamente insaturado (1), concretamente en cualquier etapa previa a la neutralización (que es opcional) y dispersión en agua. Preferiblemente, los compuestos (23) se añaden como una dispersión acuosa estable.

La cantidad de compuestos (23) en la composición acuosa curable por radiación de la invención habitualmente está entre 0 % y 50 %, típicamente entre 1 % y 50 % en peso, basada en el peso total del polímero (met)acrílico etilénicamente insaturado (1). Preferiblemente, esta cantidad es de al menos 10 %, en peso, y preferiblemente como máximo de 25 % en peso.

La relación entre los compuestos opcionales (23) y el peso total del polímero (met)acrílico etilénicamente insaturado (1) en la composición acuosa curable por radiación de la invención está habitualmente entre 0,01: 1 y 1: 0,01 en peso, típicamente entre 0,05: 1 y 1: 0,05 en peso. Preferiblemente, esta cantidad está entre 0,01: 1 y 1: 0,01 en peso, más preferiblemente entre 0,1: 1 y 1: 0,1 en peso, más preferiblemente entre 0,25: 1 y 1: 0,25 en peso.

Las dispersiones de poliuretano curables por radiación se describen ampliamente y pueden usarse idealmente para este propósito. El estado de la técnica incluye generalmente coloides de poliuretano (met)acrilado estabilizados aniónica o no iónicamente en agua. Se obtiene una composición polimérica adecuada a partir del bloqueo o la extensión de cadena de un oligómero de poliuretano ionomérico terminado en isocianato con una molécula mono- o poli(met)acrilada que tiene al menos una funcionalidad química capaz de reaccionar con isocianatos. Es un ejemplo un poliuretano (met)acrilado obtenido de la reacción de un diisocianato (como diisocianato de isoforona), a menudo un poliol (seleccionado entre poliésteres, poliéteres y policarbonatos), un poliol funcional (como ácido dimetilolpropiónico), un compuesto de poli(met)acrilato (como triacrilato de pentaeritritol), a menudo una poliamina (como hexametildiamina) y a menudo una amina (como trietilamina), seguida de la dispersión posterior del oligómero en agua. Estas dispersiones se pueden estabilizar adicionalmente con un tensioactivo iónico y/o no iónico (como un alcohol graso polialcoxilado). Los productos que entran en esta categoría son Ucecoat®7177, Ucecoat®7849, Ucecoat®7571, Ucecoat®7631, Ucecoat®7655, Ucecoat®7698 y Ucecoat®7699.

Se pueden obtener (met)acrilatos de poliéster haciendo reaccionar un esqueleto de poliéster que contiene un grupo hidroxilo con ácido (met)acrílico, o haciendo reaccionar un esqueleto de poliéster que contiene un grupo carboxilo con un (met)acrilato de hidroxialquilo tal como por ejemplo acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-o 3-hidroxipropilo o con metacrilato de glicidilo. El esqueleto de poliéster puede obtenerse de manera convencional por policondensación de al menos un alcohol mono- y/o polihidroxílico, tal como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, neopentilglicol, hexanodiol, trimetilolpropano, bisfenol A, pentaeritritol y/o etoxilatos y/o propoxilatos de los mismos, con al menos un ácido mono- y/o policarboxílico tal como ácido adipico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o ácido trimelítico. Pueden obtenerse mediante el uso de compuestos insaturados para la síntesis de poliéster, tales como, por ejemplo, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, poliésteres que portan insaturaciones tanto (met)acrílicas como etilénicas en la cadena polimérica. Además, se pueden usar polilactonas como esqueleto de poliéster. Por ejemplo, puede usarse poli(ϵ -caprolactona) obtenida por polimerización de apertura de anillo de ϵ -caprolactona, opcionalmente en presencia de uno o más alcoholes polihidroxílicos. Glicolida y lactida pueden usarse para el mismo fin. Es posible introducir cualquier grupo iónico y/o grupo no iónico deseado para la dispersión estable del polímero en agua. Es un ejemplo de monómero útil para este fin el ácido 5-sodiosulfoisoftálico (SSIPa).

Los (met)acrilatos de poliéter pueden prepararse por esterificación de poliéteres hidroxifuncionales con ácido (met)acrílico. Los poliéteres hidroxifuncionales pueden obtenerse mediante homo- o copolimerización con apertura de anillo de éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano, óxido de etileno y/o óxido de propileno o pueden prepararse haciendo reaccionar polihidroxílicos con óxido de etileno y/o propileno. La naturaleza intrínseca hidrófila y no iónica de estos productos los hace adecuados para soluciones estables o dispersiones en agua.

El emulsionante (3) puede ser cualquier emulsionante adecuado. Los emulsionantes adecuados incluyen tensioactivos iónicos, tensioactivos no iónicos y mezclas de los mismos. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos incluyen sales de amonio, sodio o potasio de alquil- y alquilalcoxisulfatos, -sulfonatos, -fosfatos y -succinatos lineales o ramificados de C8-C24, estando las unidades de óxido de alquileo en un intervalo entre 6 a 50; o sales de amonio, sodio o potasio de alquilfenolalcoxisulfatos, -sulfonatos, -fosfatos y -succinatos lineales o ramificados de C8-C24, estando las unidades de óxido de alquileo en un intervalo entre 6 y 50. Los ejemplos de tensioactivos no iónicos incluyen alquilalcoholes y alquilfenoles C8-C24 lineales o ramificados oxialquilados, estando las unidades de óxido de alquileo en un intervalo de 6 a 50; o como alternativa, copolímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno, que pueden estar opcionalmente bloqueados total o parcialmente por una cadena arilo y/o alquilo. Los tensioactivos en general se usan a un nivel de 0,01 % a 10 % en peso, basado en el peso total de la composición acuosa curable por radiación de la invención. Preferiblemente, la cantidad de los tensioactivos opcionales es de al menos 1 % en peso y preferiblemente como máximo de 3 % en peso.

Las composiciones de la invención pueden incluir además ingredientes adicionales tales como disolventes, catalizadores, iniciadores, inhibidores, agentes de transferencia, agentes de reticulación, biocidas, pigmentos, colorantes, cargas, aditivos tales como promotores de adhesión, aditivos de nivelación, aditivos antisedimentación y aditivos de flujo, etc. Es un ejemplo de un promotor de adhesión que se puede añadir EBECRYL®430.

La producción del polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** puede proceder, p.ej., en presencia de uno o más disolventes solubles en agua con un punto de ebullición bajo, más en particular un punto de ebullición por debajo de 100 °C, preferiblemente por debajo de 90 °C, más preferiblemente por debajo de 80 °C. Estos disolventes se usan como auxiliares de procesamiento para reducir la viscosidad de la solución de polímero durante el proceso y pueden eliminarse después mediante extracción a vacío y/o por vapor de agua de la dispersión. También es posible usar uno o más disolventes solubles en agua con un punto de ebullición alto, más en particular un punto de ebullición por encima de 100 °C para estos propósitos. Estos disolventes se usan como auxiliar de procesamiento para reducir la viscosidad de la solución de polímero, pero permanecen en la dispersión polimérica final, y pueden, p. ej., facilitar la formación de película. Además, no contienen ninguna funcionalidad química capaz de reaccionar con isocianatos.

Los disolventes útiles pertenecientes a esta categoría son adicionalmente capaces de servir como auxiliar de coalescencia durante la formación de película de la dispersión polimérica. Los disolventes nitrogenados útiles incluyen N-metilpirrolidona y/o N-etilpirrolidona. Los disolventes oxigenados útiles se seleccionan preferiblemente entre: (i) los ésteres de alquilo o arilo completamente reaccionados de ácidos policarboxílicos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, (ii) los éteres de alquilo o arilo totalmente reaccionados de poliglicoles aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, (iii) los éteres de alquilo o de arilo totalmente reaccionados de poliglicoles aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos y (iv) carbonatos cíclicos opcionalmente sustituidos con grupos alquilo y/o arilo. Los disolventes coalescentes oxigenados adecuados incluyen los ésteres de dimetilo y/o ésteres de diisobutilo de ácidos adípico, glutárico, succínico o ftálico y sus combinaciones; 3-etoxipropionato de etilo (EKTAPRO EEP, Eastman), diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (KODAFLEX TXBI, Eastman), diacetato de propilenglicol (DOWANOL PGDA), dipropilenglicoldimetiléter (PROGLYDE DMM), carbonato de etileno y carbonato de propileno.

Si se añaden durante la preparación del polímero (met)acrílico dispersable en agua **A**, los disolventes se usan típicamente en una cantidad de 5 % a 60 % en peso, preferiblemente de 10 % a 30 % en peso, más preferiblemente de 20 % a 30 % en peso, basada en el peso total del polímero **A**. Los disolventes usados se seleccionan preferiblemente dentro del intervalo de punto de ebullición bajo (por debajo de 100 °C) de modo que puedan extraerse de la dispersión a vacío y/o por corriente de vapor de agua. Las composiciones según la presente invención preferiblemente no contienen un disolvente coalescente. Las composiciones según la presente invención preferiblemente no hacen uso de ningún disolvente del proceso cuando la viscosidad resultante puede manejarse durante todo el proceso. Las composiciones según la presente invención se preparan preferiblemente en un proceso libre de disolvente.

Para conseguir un buen control del peso molecular y su distribución, puede añadirse, p.ej., un agente de transferencia de cadena durante la preparación del polímero (met)acrílico dispersable en agua **A**. El agente de transferencia de cadena preferiblemente es del tipo mercaptano, tal como n-octilmercaptano, isooctilmercaptano, n-dodecilmercaptano, t-dodecilmercaptano. También puede ser de tipo haluro de carbono, tal como tetrabromuro de carbono o bromotriclorometano. Los agentes de transferencia también se pueden seleccionar de compuestos organometálicos usados como una transferencia de cadena catalítica. El agente de transferencia de cadena se usa generalmente en cantidades de 0,01 % a 10 % en peso de los monómeros usados en la preparación de polímero (met)acrílico dispersable en agua **A**, preferiblemente de 1 % a 5 % en peso, lo más preferiblemente de 1 % a 3 % en peso.

En general, se añaden iniciadores de radicales térmicos. Los iniciadores de radicales térmicos generan radicales tras la descomposición térmica y son adecuados para iniciar la polimerización en cadena radicalica de los monómeros etilénicamente insaturados ($\alpha 1$) a ($\alpha 5$). Se caracterizan por un tiempo medio de descomposición ($t_{1/2}$) correspondiente al tiempo típico requerido para descomponer la mitad de la cantidad inicial de iniciador, que varía con la temperatura. El iniciador térmico se selecciona preferiblemente de manera que el tiempo medio de descomposición ($t_{1/2}$) coincida con la temperatura de reacción deseada. Los ejemplos de iniciadores de radicales adecuados incluyen peróxidos tales como peróxido de dicumilo, peroxiacetato de *terc*-butilo, 2,2'-bis(*terc*-butilperoxi)butano, 1,1'-bis(*terc*-butilperoxi)ciclohexano, peróxido de dibenzoilo, peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de bis (4-*terc*-butilciclohexilo), peroxineodecanoato de *terc*-amilo y compuestos azoicos tales como 2,2'-azobis-(2,4-dimetilpentano, 2,2'-azobis-(2-metilpropanonitrilo), 2,2'-azobis-(2-metilbutanonitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo). Se prefiere un iniciador de radicales térmicos caracterizado por una temperatura crítica de descomposición (TCD) correspondiente a un tiempo medio de descomposición ($t_{1/2}$) de 0,1 horas no superior a 90 °C, preferiblemente no superior a 89 °C, más preferiblemente no superior a 88 °C y lo más preferiblemente no superior a 87 °C. Estas condiciones permiten la destrucción rápida y eficaz del iniciador de radicales térmicos a un nivel restante por debajo de 50 ppm (en el polímero) y a una temperatura significativamente superior a la temperatura de polimerización pero no superior a la temperatura de ebullición (a 101,3 MPa) del disolvente de reacción, que preferiblemente está por debajo de 100 °C, más preferiblemente está por debajo de 90 °C, lo más preferiblemente está por debajo de 80 °C. La descomposición térmica del iniciador puede ser facilitada por el uso de una reacción redox que implica un agente reductor adicional como formaldehído-sulfoxilato sódico. Los iniciadores pueden usarse, por ejemplo, en cantidades de 0,1 % a 5 % en peso de los monómeros de partida ($\alpha 1$) a ($\alpha 5$), preferiblemente de 0,5 % a 2 % en peso, lo más preferiblemente de 1 % a 2 % en peso.

Se pueden usar catalizadores para facilitar la reacción entre los isocianatos y las funciones hidroxilo durante la etapa de uretanización (la etapa de unión del compuesto **B** al polímero (met)acrílico dispersable en agua **A**). Incluyen sales metálicas de estaño o bismuto. Son catalizadores preferidos dilaurato de dibutilestaño y octoato de bismuto. También se puede usar un catalizador de amina, solo o junto con los catalizadores metálicos anteriores.

Catalizadores de amina adecuados incluyen, por ejemplo, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO). El catalizador se puede usar, por ejemplo, en cantidades de 0,005 % (50 ppm) a 0,1 % (1000 ppm) basadas en el peso total del polímero (1). Los ejemplos de inhibidores de radicales adecuados para uso durante la etapa de uretanización incluyen hidroquinona (HQ), metilhidroquinona (THQ), *tert*-butilhidroquinona (TBHQ), di-*tert*-butilhidroquinona (DTBHQ), monometiléterhidroquinona (MEHQ) 6-di-*tert*-butil-4-metilfenol (BHT). Otros ejemplos de inhibidores adecuados incluyen fosfinas como trifenilfosfina (TPP) y fosfito de trisnonylfenilo (TNPP), fenotiazina (PTZ), trifenilantimonio (TPS) y cualquier mezcla de los mismos. La cantidad total de inhibidor usada es generalmente de 0 a 1 % en peso del polímero (1), preferiblemente de 0,01 % a 0,5 % en peso, más preferiblemente de 0,01 % a 0,1 % en peso.

La composición de la invención puede comprender también al menos un iniciador fotoquímico capaz de iniciar la polimerización de la composición polimérica curable por radiación bajo luz UV. Los iniciadores fotoquímicos (también llamados fotoiniciadores) son compuestos que pueden generar radicales por absorción de luz, típicamente luz UV. La cantidad de fotoiniciador en la composición está preferiblemente comprendida entre 0,1 % y 10 % en peso, más preferiblemente entre 1 y 5 % en peso, lo más preferiblemente entre 1 % y 2 % en peso, basada en el peso total de la composición acuosa curable por radiación de la invención. La composición según la invención puede comprender también de 0 a 5 % en peso de uno o más fotosensibilizadores bien conocidos en la técnica. Como alternativa, la composición puede curarse en ausencia de un iniciador, especialmente por haz de electrones.

El polímero etilénicamente insaturado (1) de la presente invención puede tener una funcionalidad hidroxilo residual y puede someterse a curado dual con el uso de una reacción de reticulación térmica adicional que tiene lugar en ausencia de radiación. Son ejemplos de reticulantes externos adecuados poliisocianatos (bloqueados), poliaziridinas, poliepóxidos, policarbodiimida, polialcoxisilanos y/o sales metálicas como carbonato de circonio y amonio. Los derivados de melamina como hexametoximetilmelamina también pueden ser adecuados para una reticulación a temperatura más alta. Algunos reticulantes externos están asociados con las limitaciones de vida útil de la formulación. Son particularmente adecuados los poliisocianatos como BAYHYDUR®3100. Se pueden usar reticulantes en la invención a un nivel de 0,01 % a 10 % en peso, basado en el peso total de la composición acuosa curable por radiación de la invención. Preferiblemente, la cantidad de reticulantes opcionales es de al menos 1 % en peso y preferiblemente de como máximo 5 % en peso.

Las composiciones de la invención pueden comprender también resinas inertes o funcionales, pigmentos, colorantes, cargas y/u otros aditivos adecuados para mejorar la aplicación de la dispersión formulada sobre un sustrato e incluyen de forma no limitativa agentes dispersantes, agentes humectantes, agentes emulsionantes, antioxidantes, agentes de modificación del flujo, agentes de deslizamiento, agentes ignífugos, agentes de protección UV, promotores de adhesión y mezclas de los mismos. La cantidad total de pigmentos, colorantes, resinas inertes, cargas y/o aditivos en la composición acuosa curable por radiación de la invención generalmente es no superior a 60 % en peso, preferiblemente no superior a 40 % en peso.

La presente invención también proporciona un proceso para la preparación de composiciones acuosas curables por radiación de la invención. Tal proceso en general comprende las etapas de

(i) preparar un polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** que contiene grupos hidroxilo o isocianato pendientes, y que contiene grupos pendientes capaces de volver al polímero **A** dispersable en medio acuoso, ya sea directamente o después de la reacción con un agente neutralizante,

(ii) preparar un compuesto etilénicamente insaturado **B** que se puede polimerizar radicalmente bajo irradiación y es capaz de unirse al polímero (met)acrílico **A** por un enlace de uretano,

(iii) preparar un polímero (met)acrílico insaturado injertado haciendo reaccionar el polímero (met)acrílico **A** con el compuesto etilénicamente insaturado **B** en ausencia o en presencia de un disolvente, y

(iv) dispersar el polímero etilénicamente insaturado injertado (1) en agua.

Generalmente, la etapa de dispersión está precedida por una etapa de neutralización con un agente neutralizante C. Cuando está precedida por una etapa de neutralización, la dispersión en agua típicamente sigue inmediatamente a la neutralización. La etapa de dispersión puede estar seguida por una etapa de extracción para retirar los disolventes volátiles si están presentes. La extracción en general se efectúa hasta que el disolvente residual cae por debajo del 0,5 % en peso de la dispersión acuosa, preferiblemente por debajo del 0,15 % en peso de la dispersión acuosa. Como se indicó anteriormente, se pueden añadir otros ingredientes y/o aditivos a la composición de la invención. Dependiendo de la naturaleza del compuesto añadido, el compuesto puede añadirse durante cualquiera de las etapas (i) a (iii), o al contrario, después de la dispersión del polímero etilénicamente insaturado injertado (1) en agua. Cuando sea necesario, se añade un emulsionante adicional. Pueden encontrarse anteriormente detalles sobre las formas de preparar el polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** y el compuesto etilénicamente insaturado **B**, los reactivos usados y sus cantidades preferidas.

Cada una de las etapas anteriores se describe ahora con más detalle para una realización preferida de según la invención.

Etapa 1

Se prepara un polímero (met)acrílico dispersable en agua **A** mediante la copolimerización radicalica de monómeros etilénicamente insaturados (a1) a (a5), ya sea en ausencia de disolvente o en presencia de un disolvente adecuado para limitar la viscosidad durante la etapa de proceso. El disolvente puede seleccionarse entre disolventes de bajo punto de ebullición (<100 °C) y disolventes de alto punto de ebullición (>100 °C) y es miscible con agua. Los disolventes de bajo punto de ebullición son preferidos porque pueden eliminarse a vacío y/o con extracción por vapor de la dispersión polimérica. El disolvente puede usarse en una cantidad de 5 % a 60 %, preferiblemente de 20 % a 30 % en peso, basada en los monómeros. Esta reacción puede tener lugar de una manera conocida por el experto en la técnica usando métodos convencionales, particularmente mediante polimerización en solución de radicales libres usando iniciadores de radicales y agentes de transferencia. La copolimerización se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 20 a 150 °C, preferiblemente entre 50 y 90 °C. La reacción se lleva a cabo utilizando un proceso único (en el que se mezclan conjuntamente todos los reactivos), o una adición retardada del monómero total en el que se añaden la totalidad de los monómeros durante un periodo de tiempo en el intervalo de 1 a 12 horas, preferiblemente de 2 a 6 horas. En el caso de una adición retardada del monómero, también es posible seleccionar una alícuota de los monómeros como un cebo para la reacción radicalica y luego proceder con la adición retardada de los monómeros residuales. El cebo está generalmente constituido por 5 a 30 % en peso de la mezcla de monómeros, preferiblemente de 5 a 15 %. La síntesis del polímero puede ir seguida de una o más adiciones de un iniciador, que se descompone térmicamente de forma espontánea o asistida por una reacción redox que implica un par de oxidante:reductor, que ocurre a la misma temperatura o a cualquier otra temperatura, para reducir el nivel de monómero libre. En general, el proceso de polimerización tiene lugar a una temperatura fija, habitualmente en el punto de ebullición del disolvente en la mezcla de reacción, lo que da una ventaja para el buen control de la exotermia de la reacción. Sin embargo, puede ser deseable aplicar un proceso de temperatura secuencial en el que la polimerización y el seguimiento de monómero tienen lugar a una temperatura por debajo del punto de ebullición del disolvente y donde la temperatura se aumenta, posiblemente hasta el punto de ebullición del disolvente, durante un periodo de tiempo adecuado para la descomposición completa del iniciador térmico, que no impide entonces la siguiente operación de injerto de (poli)acrilato (compuesto **B**) durante la cual la iniciación térmica está absolutamente prohibida.

El polímero **A** preferiblemente es un copolímero aleatorio que contiene grupos funcionales hidroxilo y ácido pendientes y que tiene un peso molecular medio numérico entre 1.000 y 25.000 dáltones, a menudo entre 1.000 y 20.000 dáltones, preferiblemente entre 5.000 y 10.000 dáltones, y un peso molecular medio ponderado entre 2.000 y 100.000 dáltones, a menudo entre 10.000 y 100.000 dáltones, preferiblemente entre 5.000 y 50.000 dáltones, más preferiblemente entre 10.000 y 20.000 dáltones. El peso molecular medio numérico (Mn) y el peso molecular medio ponderado (Mw) se miden mediante GPC (muestras disueltas en THF e inyectadas en una columna 3xPLgel 5 µm Mixed-D LS 300x7,5 mm de MW en el intervalo de 162 a 377400 g/mol calibrada con patrones de poliestireno, a 40 °C).

El polímero **A** es estable en forma de solución y puede almacenarse a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo prolongado hasta que se usa durante la etapa 3.

Etapa 2:

Se prepara un aducto de poli(met)acrilato a partir de la condensación de una molécula de poliisocianato que contiene preferiblemente dos grupos isocianato con una molécula de poli(met)acrilato que contiene preferiblemente una funcionalidad capaz de reaccionar con los isocianatos. Esta funcionalidad es preferiblemente un grupo hidroxilo. Los reactivos se hacen reaccionar usando una estequiometría controlada que implica una relación de equivalentes de isocianato: hidroxilo de 1: 0,5 a 1: 0,75, preferiblemente de 1: 0,5 a 1: 0,6. La reacción se realiza ya sea en presencia de un disolvente o sin ningún disolvente. El proceso sin disolvente se prefiere si la viscosidad del aducto lo permite. La reacción en la segunda etapa puede tener lugar a temperaturas de 20 a 150 °C, preferiblemente de 50 a 90 °C, con o sin la presencia de catalizadores de uretanización. La reacción se lleva a cabo usando un proceso único (en el que se mezclan conjuntamente todos los reactivos) o usando una adición incremental de un reactante al otro durante un cierto periodo de tiempo en el intervalo de 1 a 12 horas, preferiblemente de 2 a 6 horas. La reacción se sigue registrando la disminución del nivel de isocianato I[NCO] hasta el valor teórico correspondiente a la terminación de la reacción. El contenido de isocianato I[NCO] puede ser seguido por el método clásico de retrotitulación usando dibutilamina. Se puede desear llevar a cabo la reacción más allá del nivel teórico de isocianato I[NCO] y así proceder a un consumo extra de los isocianatos correspondiente a una disminución de 0 a 50 % del I[NCO], preferiblemente de 10 % a 30 %, que corresponde a la formación de componentes de peso molecular más alto que tienen una funcionalidad adicional de alofanato. También es deseable reducir el nivel de moléculas de poliisocianato libre lo más posible, preferiblemente entre 0 y 5 % basado en el aducto de poli(met)acrilato, preferiblemente entre 0 y 1 %.

Etapa 3:

Se prepara un polímero etilénicamente insaturado (1) mediante la reacción entre el polímero funcional de la etapa 1 y el aducto de la etapa 2, ya sea en ausencia o en presencia de un disolvente. En esta realización de la invención, la relación de equivalentes de isocianatos a cantidad total de grupos hidroxilo proporcionada por el polímero

(met)acrílico **A** es preferiblemente de 0,05: 1 a 1: 1 a, más preferiblemente de 0,5: 1 a 1: 1, lo más preferiblemente de 0,75: 1 a 1: 1. En el caso de que exista un exceso de equivalentes de hidroxilo frente a equivalentes de isocianato, el polímero etilénicamente insaturado (1) contiene todavía funciones hidroxilo pendientes capaces de reaccionar térmicamente después de la aplicación de la dispersión polimérica, por ejemplo mediante un sistema de curado dual. La reacción en la tercera etapa puede tener lugar a temperaturas entre 20 y 150 °C, preferiblemente entre 50 y 90 °C, con o sin la presencia de catalizadores de uretanización. La reacción se lleva a cabo usando un proceso único (en el que se mezclan conjuntamente todos los reactivos) o una adición incremental de un reactante al otro durante un cierto período de tiempo en el intervalo entre 1 y 12 horas, preferiblemente entre 2 y 6 horas. La reacción se sigue registrando la disminución del nivel de isocianato I[NCO] hasta el valor teórico correspondiente a la terminación de la reacción. El contenido de isocianato I[NCO] puede ser seguido por el método clásico de retrotitulación usando dibutilamina. En una realización específica de la invención, se sigue la reacción hasta que el nivel de isocianato I[NCO] cae a cero. El polímero acrílico tiene preferiblemente un nivel de enlaces etilénicamente insaturados de 0,1 a 6 meq/g de polímero (1), típicamente de 1 a 6 meq/g, preferiblemente de 2 a 4 meq/g.

Etapa 4:

Habitualmente, la dispersión del polímero etilénicamente insaturado (1) en agua requiere la neutralización preliminar de los grupos ácidos proporcionados por el compuesto (a3) hasta sales. El polímero acrílico puede neutralizarse, p.ej., haciendo reaccionar su funcionalidad ácida con amoniaco, con una amina orgánica o con una base inorgánica. En esta realización de la invención, la relación de equivalentes de funcionalidad ácida a cantidad total de agente neutralizante es preferiblemente de 1: 1 a 1: 0,5, más preferiblemente de 1: 1 a 1: 0,9, lo más preferiblemente de 1: 1. La reacción de neutralización se realiza ya sea en presencia de un disolvente o sin ningún disolvente. La reacción en la cuarta etapa puede tener lugar a temperaturas entre 20 y 150 °C, preferiblemente entre 50 y 70 °C. La reacción se lleva a cabo usando un proceso único o una adición incremental del agente neutralizante durante un cierto periodo de tiempo en el intervalo entre 5 y 15 minutos.

Etapa 5:

El polímero (met)acrílico etilénicamente insaturado (1) se dispersa en agua inmediatamente después de la neutralización. Para este fin, la dispersión puede realizarse usando un proceso de dispersión directa o un proceso de inversión de fase. Habitualmente, la dispersión procede bajo mezclado con alto cizallamiento y se usa para este fin un equipo de mezcla adecuado como mezclador, agitador, ancla, hélice o Cowles. En el caso de la dispersión directa, el polímero etilénicamente insaturado (1) neutralizado se añade al agua durante un periodo de 5 minutos a 4 horas, preferiblemente de 20 minutos a 40 minutos. Como alternativa, el polímero etilénicamente insaturado (1) se añade a agua que contiene un agente neutralizante. En el caso de la inversión de fase, se añade agua al polímero neutralizado durante un periodo de 5 minutos a 4 horas, preferiblemente de 20 minutos a 40 minutos. En este último caso, la viscosidad del sistema "agua-en-aceite" aumenta típicamente hasta un máximo que es seguido inmediatamente por una caída de viscosidad correspondiente a la inversión de fase y la formación de un sistema de "aceite-en-agua". La temperatura del polímero antes de la dispersión está entre 20 °C y 100 °C, preferiblemente entre 50 °C y 70 °C y la temperatura del agua está entre 5 °C y 60 °C, preferiblemente entre 20 °C y 40 °C. Los grupos isocianato residuales que todavía podían estar presentes en la mezcla de polímeros reaccionan habitualmente con agua durante la etapa de dispersión, formando generalmente una amina que puede reaccionar adicionalmente entonces hasta una urea mientras se proporciona la extensión de la cadena.

Etapa 6:

La dispersión de polímero se extrae habitualmente cuando contiene un disolvente volátil con un punto de ebullición inferior a 100 °C. Esto se hace habitualmente a presión reducida y/o con vapor de agua a una temperatura entre 20 y 90 °C, preferiblemente entre 40 y 60 °C hasta que el disolvente residual cae por debajo del 0,5 % en peso de la dispersión acuosa, preferiblemente por debajo del 0,15 % en peso de la dispersión acuosa.

Etapa 7:

La dispersión se puede formular con cualquier aditivo que pueda requerirse para conservar la dispersión o facilitar el procesamiento o aplicación de la dispersión sobre un sustrato por cualquier medio incluyendo cepillado, inmersión, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por rodillo, recubrimiento por rotogrado y recubrimiento por cortina. La dispersión puede formularse también con cualquier aditivo capaz de potenciar la adhesión sobre un sustrato específico, conservar la integridad del recubrimiento durante el envejecimiento natural interior o exterior, aumentar la resistencia mecánica o química del recubrimiento, conferir cualquier propiedad superficial deseada al recubrimiento o para modificar el aspecto, el color o la estética del recubrimiento. En una realización específica, la dispersión se puede formular con emulsionantes (3) para aumentar la estabilidad coloidal de la dispersión.

Se han descrito anteriormente otros compuestos que se pueden añadir a la composición acuosa curable por radiación de la invención.

Preferiblemente, las composiciones de la invención tienen un nivel residual de funciones etilénicamente insaturadas de entre 0,1 y 6 meq/g, típicamente de entre 1 y 6 meq/g, más típicamente de entre 1 y 5 meq/g, más

preferiblemente de entre 2 y 5 meq/g, aún más preferiblemente de entre 2 y 4 meq/g y lo más preferiblemente de entre 3 y 4 meq/g.

Las composiciones de la presente invención proporcionan ventajosamente dispersiones con bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV), un alto contenido de sólidos, una baja viscosidad, un bajo tamaño de partícula, una excelente estabilidad coloidal y una baja temperatura de formación de película.

Las composiciones de la invención generalmente son pegajosas antes del curado, pero la presente invención permite obtener composiciones que no tienen pegajosidad antes del curado por radiación.

Las composiciones de la invención tienen generalmente un contenido de sólidos de aproximadamente 30 % a 65 % en peso, típicamente de 30 % a 60 % en peso. Preferiblemente, el contenido de sólidos es de al menos 35 % en peso y preferiblemente como máximo de 50 % en peso, lo más preferiblemente como máximo de 45 % en peso. El contenido de agua es típicamente de 35 % a 70 % en peso, preferiblemente de 40 % a 70 % en peso, más preferiblemente de 50 % a 65 % en peso, lo más preferiblemente de 55 % a 65 % en peso. La viscosidad medida a 25 °C oscila generalmente entre 20 y 20.000 mPa.s. Preferiblemente, la viscosidad medida a 25°C es de al menos 50 y preferiblemente de como máximo 500 mPa.s. El valor del pH generalmente oscila entre 5 y 11. Preferiblemente, el pH es de al menos 7 y preferiblemente de como máximo 9. El tamaño medio de partícula en general oscila entre 10 y 1.000 nm. Preferiblemente, el tamaño medio de las partículas es de al menos 50, más preferiblemente de al menos 70 nm. Preferiblemente, el tamaño de las partículas es como máximo de 300, más en particular como máximo de 150 nm. La temperatura mínima de formación de la película (MFFT) oscila preferiblemente entre 0 y 90 °C. Preferiblemente, la MFFT es de como máximo 40 °C, más en particular de como máximo 20 °C.

Las composiciones preferidas de la invención tienen un contenido de sólidos, una viscosidad, un pH, un tamaño medio de partícula y una temperatura mínima de formación de película como se ha especificado anteriormente.

Las composiciones de la invención se curan preferiblemente por irradiación ultravioleta, generalmente en presencia de fotoiniciador. Aunque el uso de lámparas ultravioletas de alta energía (típicamente de 80 a 120 W/cm) es particularmente adecuado para un curado rápido y eficiente, también sería posible usar lámparas ultravioletas de baja energía activas en la región espectral UV-A e incluyendo lámparas de tipo LED (típicamente de 0,001 a 16 W/cm²) cuando la aplicación requiera condiciones específicas de uso. Sin embargo, pueden curarse también mediante irradiación con haz de electrones, permitiendo el uso de composiciones libres de fotoiniciador. Las composiciones según la invención proporcionan un curado extremadamente rápido y muestran una alta reactividad que permite una velocidad de línea rápida o una menor energía de curado irradiada asociada con un aumento de la productividad y la sostenibilidad.

Cuando presentan una funcionalidad hidroxilo de nivel residual, las composiciones de la invención también pueden curarse térmicamente en presencia de un reticulante adecuado.

Las composiciones acuosas curables por radiación según la invención permiten obtener recubrimientos que, después de curado por radiación, muestran una buena resistencia química frente al agua, disolventes y manchas combinada con una buena resistencia mecánica contra el rayado y abrasión, siendo relativamente flexibles a temperatura ambiente o baja temperatura. Estos recubrimientos pueden cubrir muchas áreas de aplicación diferentes y también exhiben una buena adhesión sobre sustratos porosos y no porosos, y en particular plásticos tratados o no tratados, transparentes o coloreados incluyendo, pero sin limitarse a, policarbonato, poliestireno, polimetilmetacrilato, ABS, PVC, PET, polietileno, polipropileno o mezclas de los mismos. También pueden usarse para cubrir, por ejemplo, madera, vidrio, metal, hormigón, textiles y cuero.

Las composiciones según la invención son también adecuadas para elaborar tintas y barnices de sobreimpresión. También pueden elaborarse adhesivos a partir de las composiciones de la invención.

En la invención se proporcionan como tales recubrimientos, tintas o barnices de sobreimpresión y posiblemente adhesivos preparados a partir de una composición de la invención. También se proporcionan recubrimientos, tintas o barnices de sobreimpresión y posiblemente adhesivos que comprenden una composición de la invención.

La presente invención se refiere también al uso de una composición de la invención para elaborar recubrimientos, tintas o barnices. Igualmente se proporciona un proceso para elaborar recubrimientos, tintas o barnices a partir de una composición de la invención.

La presente invención también se refiere a un proceso para preparar un artículo recubierto que comprende una etapa de aplicación de una composición de la invención a al menos una superficie de un artículo, seguido de una etapa de curado de dicha composición de recubrimiento por exposición a radiación de alta energía. Dicha etapa de curado por radiación puede, opcionalmente, ser seguida por una etapa de curado térmico en presencia de un reticulante opcional.

Más en particular, se proporciona un método para recubrir un artículo con una composición de la invención que comprende las etapas de: aplicar tal composición a al menos una superficie de un artículo en forma de película húmeda, secar o escurrir al menos una parte del agua comprendida en dicha película, y curar la película por

exposición a radiación de alta energía, seguido opcionalmente por una etapa de curado térmico en presencia de un reticulante.

Otro objeto de la invención es un artículo recubierto, total o parcialmente, con una composición de la invención. En particular, entran en el marco de la invención los objetos tridimensionales en los que algunas partes podrían ser menos o incluso no irradiadas.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1:

Síntesis de un polímero (met)acrílico dispersable en agua A:

Se carga un reactor de vidrio de doble pared con 211,4 g de metiletilcetona (MEK) y se calienta a una temperatura de 60 °C bajo una agitación de 100 rpm. Se prepara una mezcla (I) de 398,25 g de metacrilato de metilo (MMA), 285,75 g de acrilato de butilo (BuA), 37,5 g de acrilato de hidroxietilo (HEA), 37,5 g de ácido metacrílico (MAA) y 22,5 g de n-dodecilmercaptano y se carga en un embudo de adición (I) conectado al reactor a través de una bomba peristáltica. Se prepara por separado una mezcla (II) de 35,23 g de metiletilcetona (MEK) y 5,62 g de 2,2'-azobis-(2,4-dimetilpentanonitrilo) (VAZO®52) y se carga en un segundo embudo de adición (II) conectado al reactor a través de una bomba peristáltica. Se transfiere el contenido del embudo de adición (I) al reactor durante un periodo de 4 horas (60 % durante las primeras 2 horas y 40 % durante las últimas 2 horas) mientras que el contenido del embudo de adición (II) se transfiere en paralelo a un caudal constante durante el mismo periodo de 4 horas. La adición es seguida por otro periodo de 30 minutos a 60 °C. Se añade entonces al reactor otra mezcla (III) de 17,61 g de metiletilcetona (MEK) y 2,81 g de 2,2'-azobis-(2,4-dimetilpentanonitrilo) (V52) en una porción. Se aumenta la temperatura posteriormente hasta reflujo (aproximadamente 80-85 °C) durante otras 2,5 horas. Se enfría entonces la solución de polímero por debajo de 25 °C y se saca del reactor. Tiene un contenido de sólidos del 75 %, una viscosidad de 25.000 mPa.s a 25 °C, un nivel de monómeros libres de 0,5 %, un peso molecular medio numérico (Mn) de 5.200 dáltones y un peso molecular medio ponderado (Mw) de 12.800 dáltones.

Síntesis de un compuesto polietilénicamente insaturado B:

Se carga un reactor de doble pared con 44,55 g de diisocianato de hexametileno (HDI) y 0,14 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL). Se calienta a una temperatura de 50 °C bajo una agitación de 100 rpm y se introduce flujo de aire a una tasa de 1 l/kg/hora durante todo el proceso de uretanización. Se añaden al reactor 357,9 g de dipentaeritritol poliácrido (DPHA) con un valor de IOH entre 45-60 mg de KOH/g, correspondiente a una mezcla que contiene esencialmente tetraacrilato de dipentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol y hexacrilato de dipentaeritritol durante un periodo de 4 horas manteniendo la temperatura a 50 °C. Se mantiene la reacción durante otras 4 horas a 50 °C hasta que el I[NCO] cae por debajo de 0,59 meq/g. El contenido de isocianato puede ser seguido por retrotitulación de la dibutilamina residual con ácido clorhídrico. Se enfría entonces el aducto reactivo por debajo de 25 °C y se saca del reactor. Tiene una viscosidad de 40.000 mPa.s a 25 °C.

Síntesis de la dispersión de polímero acrílico acrilado en agua:

Se carga un reactor de doble pared a temperatura ambiente con 1054,18 g de la solución de polímero acrílico (A) y con 402,5 g de aducto de dipentaeritritol poliácrido (B), correspondiente al 30 % en peso del poliácrido frente al polímero acrílico (A). Se añaden de una sola vez al reactor 0,60 g de 4-metoxihidroquinona (MEHQ) y 0,60 g de 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol (BHT). Se agita la mezcla a una velocidad de 100 rpm, se introduce flujo de aire a una tasa de 1 l/kg/hora y se aumenta la temperatura hasta reflujo (aprox. 85 °C). Se sigue la reacción durante un periodo de 8 horas hasta que el I[NCO] cae hasta 0 meq/g o muestra una meseta correspondiente a una disminución de I[NCO] inferior a 0,01 meq/g por hora. El contenido de isocianato puede ser seguido por titulación con una amina. Se enfría la temperatura hasta 50 °C, se añaden 45 g de trietil amina (TEA) al reactor y se agita durante otro cuarto de hora. Se transfiere entonces el contenido del reactor durante un periodo de un cuarto de hora a un recipiente de dispersión llenado con 2215 g de agua a temperatura ambiente y se agita con un mezclador Cowles girando a una velocidad de agitación de 500 rpm. Se transfiere la dispersión de polímero al reactor de doble pared y se calienta a una temperatura de 50 °C. Se extrae la metiletilcetona (MEK) a un vacío de -95 kPa hasta que la dispersión polimérica final tiene un contenido de disolvente libre de como máx. 0,15 %. Eventualmente, se diluye con agua adicional para alcanzar un contenido de sólido del 35 %. El producto tiene una viscosidad Brookfield de 60 mPa.s, un pH de 8,2, un tamaño medio de partícula de 67 nm y un contenido de grano de 42 mg/l. La estabilidad coloidal de la dispersión es superior a 10 días a 60 °C. La temperatura mínima de formación de la película es inferior a 0 °C.

Se han preparado otros polímeros siguiendo el procedimiento resumido para el Ejemplo 1, excepto por algunas modificaciones en la composición polimérica. Se proporciona la composición polimérica de los Ejemplos 1-11 y del Ejemplo comparativo R12 en la Tabla 1. Se resume la caracterización de los polímeros acrílicos acrilados en disolvente en la Tabla 2. Se resumen la caracterización de las dispersiones acrílicas de polímero acrílico en la Tabla 3. Se resume el rendimiento del recubrimiento curado en la Tabla 4.

A continuación se da un resumen de las principales modificaciones en la composición:

El polímero del Ejemplo 1 tiene una temperatura de transición vítrea teórica (T_g) de 20 °C calculada usando la ecuación de Fox. Los polímeros acrílicos de los Ejemplos 2 y 3 tienen una temperatura de transición vítrea de 35 °C y 5 °C, respectivamente. En el Ejemplo 4, el aducto de poliácrlato está compuesto por diisocianato de hexametileno (HDI) y triacrlato de pentaeritritol (PETIA). En el Ejemplo 5, el nivel de acrlato de hidroxietilo (HEA) en el polímero acrílico se aumenta un 10 % en peso. En el Ejemplo 6, se reemplaza HEA por monometacrlato de polietilenglicol (6) (HEM6). En el Ejemplo 7, se reemplaza ácido metacrílico por ácido vinilsulfónico. En el Ejemplo 8, se reemplaza el agente neutralizante trietilamina (TEA) por hidróxido de sodio (al 30 %). El Ejemplo 9 refleja la incorporación de un promotor de adhesión EBECRYL®430 a un nivel del 5 % basado en el peso del polímero acrílico insaturado (1) y antes de la neutralización y dispersión con agua. El Ejemplo 10 refleja la incorporación de metacrlato de ureidoetilo (UEM) a un nivel del 5 % basado en el peso del polímero acrílico (1). El Ejemplo 11 describe la síntesis de un polímero acrílico que contiene isocianato de alfa,alfa-dimetil-m-isopropenilbencilo (TMI®, Cytec) que se injerta posteriormente con dipentaeritritol poliácrlado (DPHA) con un valor de IOH entre 60-75 mg de KOH/g, se neutraliza entonces con trietilamina (TEA) y se dispersa en agua. El ejemplo comparativo 12R es similar al Ejemplo 1 con la excepción siguiente: el dipentaeritritol poliácrlado (DPHA) se ha usado al mismo nivel basado en el peso del polímero acrílico pero no ha sido injertado en él mediante el uso de diisocianato de hexametileno (HDI).

Para evaluar las composiciones acuosas curables por radiación de la invención se usaron los siguientes procedimientos y métodos de ensayo.

Se midió el contenido de sólidos por un método gravimétrico que implicaba el secado por dispersión durante 2 horas a 120 °C. Se midió la viscosidad de la dispersión a 25°C con un viscosímetro Brookfield utilizando el husillo N ° 1 a 50 rpm. Se midió el tamaño medio de partícula de la dispersión polimérica acuosa por dispersión de luz láser usando un analizador de partículas de ángulo único Malvern Autosizer Lo-C. Se midió el contenido de granos de la dispersión, es decir la cantidad de residuo de la dispersión polimérica filtrada en un tamiz de 50 µm, por gravimetría. Se midió la temperatura mínima de formación de película (MFFT) de la dispersión después de la aplicación de la dispersión polimérica sobre una barra metálica calentada por gradiente según el método estándar ISO 2115: 1996.

Se evaluó la estabilidad coloidal observando la decantación y/o separación de fases en una muestra de 50 g colocada en un horno a 60 °C durante un número registrado de días. Como alternativa, se sigue la estabilidad coloidal por dispersión de luz múltiple a 60 °C (equipo Turbiscan®).

Se mide el peso molecular de los polímeros por cromatografía de permeación de gel (GPC). Por lo tanto, se disuelve una pequeña porción de la dispersión acrílica insaturada en tetrahidrofurano (THF) y se inyecta en la columna de cromatografía después de una filtración preliminar. Se eluyen los componentes de la muestra con el disolvente de fase móvil (THF) a un caudal de 1 ml/min y se separan mediante una combinación de columnas de poliestireno-divinilbenceno a una temperatura de 40 °C. Se usan patrones de poliestireno con peso molecular conocido y polidispersidad estrecha para generar la curva de calibración. Se expresa el índice de hidroxilo (IOH) de los intermedios, oligómeros y polímeros en mg de KOH por gramo. Se mide típicamente por derivatización de la función hidroxilo con un reactante. La norma ASTM E1899-08 se basa en la reacción de hidroxilos primarios y secundarios con un exceso de isocianato de tolueno-4-sulfonilo (TSI), formando un carbamato ácido que se puede titular en un medio no acuoso con la base fuerte hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH). La norma DIN 53240-2 se basa en la reacción catalizada de hidroxilos primarios y secundarios con un exceso de anhídrido acético y la posterior titulación de ácido acético con una solución alcohólica de hidróxido de potasio en medio no acuoso.

Se mide la cantidad de grupos etilénicamente insaturados habitualmente por espectroscopía de resonancia magnética nuclear y se expresa en meq por g de material sólido. Se seca una muestra de la composición durante 1 día a temperatura ambiente y 12 h a 60 °C y se disuelve entonces en N-metilpirrolidinona. Se somete la muestra a análisis de 1H-RMN para medir la concentración molar de grupos etilénicamente insaturados usando 1,3,5-bromobenceno como patrón interno. La comparación entre el pico asignado a los protones aromáticos del patrón interno y los picos asignados a los dobles enlaces etilénicamente insaturados permite el cálculo de la concentración molar de grupos etilénicamente insaturados según la fórmula $(A \times B)/C$, en la que A es la integración de los enlaces dobles de 1 H proporcionados por la muestra, B es el número de moles del patrón interno en la muestra y C es la integración de los 1 H proporcionados por el patrón interno. Como alternativa, puede medirse también la cantidad de grupos etilénicamente insaturados por un método de titulación después de la adición de un exceso de dibromuro de sulfato de piridinio a dichos grupos insaturados (en ácido acético glacial como disolvente y acetato de mercurio como catalizador). El exceso de reactante libera yodo en presencia de yoduro de potasio y el yodo se titula entonces con tiosulfato sódico.

El nivel de funcionalidad alofanato se calcula teóricamente mediante la reacción secundaria de isocianatos con uretanos después de la terminación de la reacción de uretanización primaria.

Se proporcionó la conversión de la reacción de curado por el nivel de insaturación acrílica reaccionada (RAU). Se analizó la película curada por radiación mediante espectroscopía FTIR en modo de reflexión total atenuada. La relación entre la absorbancia de la banda de insaturación acrílica (810 cm⁻¹) y la absorbancia de una banda de referencia interna (842 cm⁻¹) calculada para la película curada y para la muestra líquida no curada correspondiente determina el grado de curado (%).

Se formuló la dispersión polimérica con 1,5 partes de un fotoiniciador (ADDITOL® BCPK) y se ajustó a una viscosidad Brookfield de entre 1000 y 1500 mPa.s con la ayuda de un modificador de reología (UCECOAT® 8460/agua 1: 1). Se registró la viscosidad de la composición formulada en equilibrio. Habitualmente, se usan 1,5 partes del modificador de reología para alcanzar la viscosidad especificada.

- 5 Se aplicó la composición formulada sobre papel LENETA® con un grosor húmedo de 50 µ utilizando una barra Meyer y se secó en un horno a 50 °C durante 5 minutos. Se realizó el curado por radiación usando una luz ultravioleta de mercurio de 80 W/cm a una velocidad de cinta transportadora de 5 metros por minuto. Se acondicionaron los papeles recubiertos durante 24 horas a temperatura ambiente y se evaluó la resistencia al disolvente (usando doble frotación con acetona) y la resistencia al rayado (usando doble frotación con lana de acero) tal como se especifica más adelante.

- 10 Se aplicó la composición formulada sobre sustratos de plástico con un grosor húmedo de 30 µ utilizando una barra Meyer y se secó en un horno a 50 °C durante 5 minutos. Se realizó el curado por radiación usando una luz ultravioleta de mercurio de 80 W/cm a una velocidad de cinta transportadora de 5 metros por minuto. Se acondicionaron los plásticos recubiertos durante 24 horas a temperatura ambiente y se evaluó la adhesión tal como se especifica más adelante.

- 15 Se aplicó la composición formulada (sin fotoiniciador) sobre vidrio con un grosor húmedo de 30 µ o 150 µ usando una barra Meyer y se secó en un horno a 50 °C durante 5 minutos. Se realizó el curado por radiación con haz de electrones (5 MRad, 250 keV). Se acondicionó el vidrio recubierto durante 24 horas a temperatura ambiente y se evaluó la dureza Persoz tal como se especifica más adelante.

- 20 Se valora la resistencia al disolvente con frotación doble con acetona (ADR) presionando un trapo de algodón saturado con acetona con un movimiento hacia atrás y hacia delante sobre la superficie recubierta; una frotación doble es igual a una pasada hacia atrás y hacia delante sobre la superficie recubierta. El número reseñado es el número de frotaciones dobles necesario para romper el recubrimiento. Es necesaria una alta resistencia al disolvente (más de cien frotaciones dobles con acetona) para asegurar una buena protección del recubrimiento y del sustrato contra cualquier derrame de productos domésticos o industriales.

- 25 Se valora la resistencia al rayado (SR) presionando lana de acero sobre el recubrimiento con un movimiento hacia atrás y hacia delante; una frotación doble es igual a una pasada hacia atrás y hacia delante sobre la superficie recubierta. El número reseñado es el daño superficial en el recubrimiento (0-5, 0 = mejor) registrado después de 5 frotaciones dobles. Es necesaria una alta resistencia al rayado para asegurar una buena protección mecánica y estética del recubrimiento y el sustrato contra cualquier manipulación agresiva doméstica o industrial.

- 30 Se valora la adhesión (ADH) usando una prueba de trama cruzada, que hace 5 cortes de ~1 cm de longitud y espaciados en ~1 mm en el recubrimiento usando una cuchilla, seguido de 5 cortes similares en la dirección transversal. Se midió la adhesión usando una cinta adhesiva (Scotch®) presionada firmemente sobre el recubrimiento de corte transversal y retirada rápidamente; el daño en el área superficial de corte transversal del recubrimiento debido a la pérdida de adhesión se expresa en una escala de 0-5, 0 = mejor. Es necesaria una alta adhesión para asegurar una fuerte unión permanente entre el recubrimiento y el sustrato.

- 35 La dureza del péndulo (Persoz) mide el tiempo (en segundos) para que un péndulo con un peso y una geometría dados amortigüe su amplitud de oscilación entre 2 ángulos definidos. Se mide en 3 lugares de la superficie de recubrimiento y se calcula el valor medio. Los valores elevados son indicativos de recubrimientos duros. Sigue la norma ASTM D4466.

- 40 La dureza de Erichsen es un método común para la medición de la dureza de recubrimientos protectores. Se fija la tensión de muelle estimada o conocida en el instrumento (Modelo 318) con la ayuda de un deslizador. Sosteniendo el instrumento en posición vertical y colocando su punta (Bosch, 0,75 mm) sobre el sustrato de prueba, se dibuja una línea de 5 a 10 mm de largo a una velocidad de aproximadamente 10 mm/s. El estilite debe producir un arañazo que es sólo visible a simple vista. Si la presión del muelle es demasiado alta, el arañazo es claramente visible; si es demasiado baja, no aparece ningún arañazo. La dureza del recubrimiento corresponde a la presión aplicada (en Newton) que conduce a la aparición de un primer arañazo del recubrimiento. Se espera que una dureza alta proporcione la mejor protección contra cualquier deterioro mecánico del almacén o del hogar.

- 45 Se valora la resistencia a manchas de rotulador negro aproximadamente 24 horas después del curado del recubrimiento. Se realiza una mancha con el rotulador negro (tipo alcohol, Artline TM) y se lava después de 5 minutos a temperatura ambiente usando un tejido saturado con isopropanol. Se clasifican visualmente los resultados y se registran en una escala de 1-5: 5= sin mancha; 4= mancha muy ligera; 3= mancha moderada; 2= mancha fuerte; 1= mancha muy fuerte. Se espera que un valor alto (5) proporcione la mejor protección contra cualquier derrame de producto doméstico.

- 50 Se valora la resistencia a manchas de café aproximadamente 24 horas después del curado del recubrimiento. Se prepara una solución de Nescafé™ al 4 % en agua a 98 °C y se enfría a temperatura ambiente. Se pone sobre el recubrimiento un filtro de microfibra de vidrio saturado con café durante 16 horas y se lava entonces la mancha con agua. Se clasifican visualmente los resultados y se registran en una escala dual de 1-5: 5= sin mancha; 4= mancha

ES 2 634 215 T3

muy ligera; 3= mancha moderada; 2= mancha fuerte; 1= mancha muy fuerte y 5= sin deterioro; 4= deterioro muy ligero; 3= deterioro moderado; 2= deterioro fuerte; 1= deterioro muy fuerte. Se espera que un valor alto (5) proporcione la mejor protección contra cualquier derrame de producto doméstico.

Tabla 1: Composición de polímeros acrílicos acrilados (1) expresada en g

	EJ1	EJ2	EJ3	EJ4	EJ5	EJ6	EJ7	EJ8	EJ9	EJ10	EJ11	EJ12R
MEK	264,2	264,2	264,2	264,2	264,2	264,2	264,2	264,2	297,2	264,2	276,0	264,2
MMA	398,2	295,4	435,3	398,2	341,2	337,5	392,3	398,2	398,2	200,7	419,7	419,7
BuA	285,7	388,6	248,7	285,7	255,0	240,0	282,0	285,7	285,7	285,7	301,2	301,2
HEA	37,5	37,5	37,5	37,5	112,5	-	37,5	37,5	37,5	37,5	-	-
HEM6	-	-	-	-	-	113,25	-	-	-	-	-	-
UEM Norsocryl 102	-	-	-	-	-	-	-	-	-	197,5	-	-
MAA	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	-	37,5	37,5	37,5	36,0	36,0
VPA	-	-	-	-	-	-	47,2	-	-	-	-	-
DDM	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
V52 ⁽¹⁾	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	7,5	7,5
V52 ⁽²⁾	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	3,7	3,7
DBTL	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	-
IDH	44,5	44,5	44,5	128,7	44,5	44,5	44,5	44,5	44,5	44,5	-	-
TMI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37,5	-
DPHA	357,9	357,9	357,9	-	357,9	357,9	357,9	357,9	357,9	357,9	354,9	338,9
PETIA	-	-	-	394,0	-	-	-	-	-	-	-	-
MEHQ	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,2	1,2
BHT	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,2	1,2
EB430	-	-	-	-	-	-	-	-	132,5	-	-	-
TEA	44,0	44,0	44,0	44,0	44,0	44,0	44,0	-	44,0	44,0	42,2	42,2
NaOH	-	-	-	-	-	-	-	58,1	-	-	-	-
Agua	2215	2215	2215	2215	2215	2160	2217	2215	2462	2215	2199	2099

Tabla 2: Caracterización de polímero acrílico acrilado (1) en MEK

	EJ1	EJ2	EJ3	EJ4	EJ5	EJ6	EJ7	EJ8	EJ9	EJ10	EJ11	EJ12R
η , polímero [#] (mPa.s)	21200	26480	26480	21200	31620	27480	17420	26480	26480	23400	35657	22340
Monómeros libres, polímero [#] (%)	0,52	1,1	1,1	0,52	0,49	0,35	1,0	1,1	1,1	0,8	3,0	0,89
Mn (dalton)	5240	5330	5370	5240	6460	6410	3000	5330	5330	6250	6120	5260
Mw (dáltones)	12800	14400	14900	12800	14600	28700	9160	14400	14400	15900	39200	11800
I[OH] de acrilato (mg de KOH/g)	52,6	52,6	52,6	120,0	52,6	52,6	52,6	52,6	52,6	52,6	52,6	52,6
I[NCO] de aducto (meq/g)	0,52	0,48	0,48	1,32	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,48	N/A	N/A
I[NCO] de polímero [#] (meq/g)	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,01	0,02	0,03	0,07	N/A

Tabla 3: Caracterización de dispersiones de polímero acrílico acrilado

	EJ1	EJ2	EJ3	EJ4	EJ5	EJ6	EJ7	EJ8	EJ9	EJ10	EJ11	EJ12R
Sólidos (%)	35,0	35,0	35,0	35,0	34,5	34,5	35,0	35,0	35,0	34,7	35,0	35,0
Viscosidad (mPa.s)	60	58	52	67	4530	256	50	40	82	86	74	76
pH	8,2	8,5	8,5	7,9	8,5	8,4	8,5	8,7	7,6	7,8	8,2	8,2
Partículas (nm)	67	62	102	82	53	56	190	263	98	87	152	77
Granos (mg/l)	42	20	26	1	38	17	20	25	37	20		100
Estabilidad a 60 °C (d)	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>11	>10		>11	3	4
Pegaj. antes de curado (S/N)	S	S	S	S	S	S	N	S	S	S	S	S
MFFT (°C)	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0

Tabla 4: Rendimiento de dispersiones de polímero acrílico acrilado;

	EJ1	EJ2	EJ3	EJ4	EJ5	EJ6	EJ7	EJ8	EJ9	EJ10	EJ11	EJ12R
ADR ⁽¹⁾	100+	100+	100+	100+	100+	100+	100+	100+	100+	100+	100+	5
Resistencia al rayado ⁽²⁾	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	5
Mancha ⁽⁴⁾ , café	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mancha ⁽⁴⁾ , rotulador N70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0
ADH ⁽³⁾ , PC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	3
ADH ⁽³⁾ , PS	0	5	0	0	5	5	0	0	5	5	3	5
ADH ⁽³⁾ , PMMA	0	0	0	0	0	0	0	0	2	5	0	3
ADH ⁽³⁾ , ABS	0	0	0	0	0	5	0	0	5	5	0	5
ADH ⁽³⁾ , ABS negro	0	0	2	0	5	5	0	0	5	5	5	5
ADH ⁽³⁾ , ABS plata	0	5	5	0	5	5	0	0	5	5	5	5
ADH ⁽³⁾ , PVC	0	0	0	0	0	0	0	0	4	5	0	0
ADH ⁽³⁾ , PVC gris	0	0	2-3	0	0	5	0	0	4	5	0	3
ADH ⁽³⁾ , PET	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	3
ADH ⁽³⁾ , PE corona	5	5	5	5	5	5	3	5	5	5	5	5
ADH ⁽³⁾ , PP corona	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ADH ⁽³⁾ , vidrio	5	5	5	5	5	5	0	5	5	5	5	5
Dureza Persoz, s	186	71	79	187	214	241	125	168	99	81	65	55
RAU,%	59	69	64	63	70	74	72	62	65	71	69	66

⁽¹⁾ Frotamientos dobles con acetona sobre papel Leneta

⁽²⁾ Resistencia al rayado de lana de acero (0-5, 0= buena)

⁽³⁾ Adhesión de trama transversal (0-5, 0= buena)

⁽⁴⁾ Resistencia a las manchas de café (contacto 16H) y rotulador negro (contacto 5 minutos) (0-5, 0= buena)

Ejemplo 13 Síntesis de una dispersión acrílica acrilada realizada con un aducto monoacrilado obtenido de la reacción entre H12MDI y HEA.

Síntesis de un polímero (met)acrílico dispersable en agua **A**:

- 5 Se carga un reactor de vidrio de doble pared con 211,4 g de metiletilcetona (MEK) y se calienta a una temperatura de 60 °C bajo una agitación de 100 rpm. Se prepara una mezcla (I) de 398,25 g de metacrilato de metilo (MMA), 285,75 g de acrilato de butilo (BuA), 37,5 g de acrilato de hidroxietilo (HEA), 37,5 g de ácido metacrílico (MAA) y 22,5 g de n-dodecilmercaptano y se carga en un embudo de adición (I) conectado al reactor a través de una bomba peristáltica. Se prepara por separado una mezcla (II) de 35,23 g de metiletilcetona (MEK) y 5,62 g de 2,2'-azobis-(2,4-dimetilpentanonitrilo) (VAZO®52) y se carga en un segundo embudo de adición (II) conectado al reactor a través de una bomba peristáltica. Se transfiere el contenido del embudo de adición (I) al reactor durante un periodo de 6 horas a caudal constante mientras que se transfiere el contenido del embudo de adición (II) en paralelo a caudal constante durante el mismo periodo de 6 horas. La adición es seguida por otro periodo de 30 minutos a 60 °C. Se añade entonces gota a gota al reactor otra mezcla (III) de 17,61 g de metiletilcetona (MEK) y 2,81 g de 2,2'-azobis-(2,4-dimetilpentanonitrilo) (V52) durante 15 minutos. Se aumenta la temperatura posteriormente hasta reflujo (aprox. 85 °C) durante otras 2,5 horas. Se enfría entonces la solución de polímero por debajo de 25 °C y se saca del reactor. Tiene un contenido de sólidos del 75 %, una viscosidad de 25.000 mPa.s a 25 °C, un nivel de monómeros libres del 0,5 %, un peso molecular medio numérico (Mn) de 6100 dáltones y un peso molecular medio ponderado (Mw) de 16200 dáltones.

Síntesis de un compuesto polietilénicamente insaturado **B**:

- 20 Se carga un reactor de doble pared con 44,55 g de diisocianato de hexametileno (H12MDI) y 0,03 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL). Se calienta a una temperatura de 50 °C bajo una agitación de 100 rpm y se introduce flujo de aire a una tasa de 1 l/kg/hora durante todo el proceso de uretanización. Se añaden 21,67 g de acrilato de hidroxietilo (HEA) al reactor durante un periodo de 6 horas mientras se mantiene la temperatura a 50 °C. Se mantiene la reacción durante otras 2 horas a 50 °C hasta que el [NCO] cae por debajo de 2,00 meq/g. Puede seguirse el contenido de isocianato por retrotitulación de la dibutilamina residual (0,5 N) en N-metilpirrolidona con ácido clorhídrico (0,1 N) en 2-propanol. Se enfría entonces el aducto reactivo por debajo de 25 °C y se saca del reactor. Tiene una viscosidad de 120.000 mPa.s a 25 °C.

Síntesis de la dispersión de polímero acrílico acrilado en agua:

- 30 Se carga un reactor de doble pared a temperatura ambiente con 856 g de la solución de polímero acrílico (A) y con 66,2 g de aducto de H12MDI-HEA (B), correspondiente al mismo contenido de equivalente de NCO comparado con el ejemplo 1. Se añaden de una sola vez al reactor 0,86 g de 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol (BHT). Se agita la mezcla a una velocidad de 100 rpm, se introduce flujo de aire a una tasa de 1 l/kg/hora y se aumenta la temperatura hasta reflujo (aprox. 85 °C). Se sigue la reacción durante un periodo de 8 horas hasta que el I[NCO] cae a 0 meq/g o muestra una meseta correspondiente a una disminución de I[NCO] inferior a 0,01 meq/g por ½ hora. Puede seguirse el contenido de isocianato por titulación con una amina. Se enfría la temperatura a 50 °C, se añaden 34 g de trietilamina (TEA) al reactor y se agita durante otro cuarto de hora. Esta cantidad corresponde al mismo número de eq/g de prepolímero comparado con el ejemplo 1. Se transfiere entonces el contenido del reactor durante un periodo de un cuarto de hora a un recipiente de dispersión llenado con 1589,7 g de agua a temperatura ambiente y se agita con un mezclador Cowles girando a una velocidad de agitación de 500 rpm. Se transfiere la dispersión de polímero al reactor de doble pared y se calienta a una temperatura de 50 °C. Se extrae la metiletilcetona (MEK) a un vacío de -95 kPa hasta que la dispersión polimérica final tiene un contenido en disolvente libre de como máx. 0,15 %. Eventualmente se diluye con agua adicional para alcanzar un contenido sólido del 35 %. El producto tiene una viscosidad Brookfield >10000 mPa.s, un pH de entre 7,0 y 8,5, un tamaño medio de partícula de 59 nm y un contenido de grano >100 mg/l. La estabilidad coloidal de la dispersión es superior a 10 días a 60 °C. La temperatura mínima de formación de película es de 0 °C.

Se dan la composición y las características del polímero (1) y su dispersión en agua en las Tablas 5 a 8 a continuación.

Tabla 5: Composición del polímero acrílico acrilado (1) expresada en g

	EJ13
MEK	264,2
MMA	398,2
BuA	285,7
HEA	37,5
MAA	37,5
DDM	22,5
V52 ⁽¹⁾	5,6
V52 ⁽²⁾	2,8
DBTL	0,03
IDH	44,5
HEA	21,67
BHT	0,86
TEA	34,1
Agua	1589,7

Tabla 6: Caracterización del polímero acrílico acrilado (1) en MEK

	EJ13
Sólidos (%)	75
η (mPa.s)	7840
Monómeros libres (%)	0,66
Mn (dalton)	6100
Mw (dáltones)	16200
I[OH] de acrilato (mg de KOH/g)	483,6
I[NCO] de aducto (meq/g)	1,98
I[NCO] de polímero [#] (meq/g)	0

Tabla 7: Caracterización de la dispersión de polímero acrílico acrilado

	EJ 13
Sólidos (%)	33,8
Viscosidad (mPa.s)	11360
pH	7,02
Partículas (nm)	59
Granos (mg/l)	>100
Estabilidad a 60 °C (d)	>10
Pegajos. antes de curado (S/N)	N
MFFT (° C)	0

Tabla 8: Rendimiento de la dispersión de polímero acrílico acrilado

	Ej13
ADR ⁽¹⁾	<5
Resistencia al rayado ⁽²⁾	1
Mancha ⁽⁴⁾ , café	4
Mancha ⁽⁴⁾ , rotulador N70	4
Mancha ⁽⁴⁾ , mostaza	2
Mancha ⁽⁴⁾ , eosina	4
ADH ⁽³⁾ , PC	0
ADH ⁽³⁾ , PS	5
ADH ⁽³⁾ , PMMA	0
ADH ⁽³⁾ , ABS	5
ADH ⁽³⁾ , ABS negro	5
ADH ⁽³⁾ , ABS plata	5
ADH ⁽³⁾ , PVC	0
ADH ⁽³⁾ , PVC gris	3
ADH ⁽³⁾ , PET	0
ADH ⁽³⁾ , PE corona	5
ADH ⁽³⁾ , PP corona	5
ADH ⁽³⁾ , vidrio	5
Dureza Persoz, s	153
RAU,%	65

Rendimiento y características de los aductos monoacrilados frente a los aductos poliactilados:

Los resultados anteriores demuestran el efecto beneficioso de usar un aducto poliactilado en comparación con (sólo) un aducto monoactilado. Esto se deduce, entre otras, de las siguientes observaciones:

- El Ejemplo 13 proporciona una dispersión a un 35 % de sólidos con una viscosidad mucho más alta y un contenido de grano más alto (véase la Tabla 8) en comparación con las composiciones de esta invención en las que se usó un aducto poliactilado
- El rendimiento del recubrimiento curado elaborado a partir del Ejemplo 13 es mucho más débil que el de las otras composiciones de la invención. Por ejemplo, las resistencias químicas y mecánicas, en particular los frotamientos dobles con acetona (ADR) y la resistencia al rayado, eran menos buenas (véase la Tabla 8 frente a la Tabla 4)
- Sorprendentemente, el injerto de un aducto poliactilado (en comparación con un aducto monoactilado) con la misma estequiometría funcional no solo da como resultado una reducción beneficiosa de la fracción en peso del componente diisocianato (y por ello de la fracción en peso de la funcionalidad uretano en el polímero), sino que también da como resultado una mejora global de la dispersión polimérica (viscosidad, granos) y de la película recubierta curada (resistencia química y mecánica)

Síntesis de aductos monoactilados frente a aductos poliactilados:

Todos los ejemplos de aductos (A-D) se han elaborado según el proceso anteriormente descrito usando 500 ppm de DBTL y una alimentación retardada 4 horas del acrilato de hidroxietilo (HEA) al diisocianato a una temperatura de 50 °C. La estequiometría específica usada en estos ejemplos se indica en la tabla. No hubo intento de disminuir el I[NCO] por debajo del objetivo creando alofanatos adicionales debido al aumento prematuro de la viscosidad de la mezcla de reacción. Los resultados en la Tabla 9 siguiente muestran que, con una estequiometría similar, el polímero o polímeros (1) preparados a partir de un aducto monoactilado son más propensos a la gelificación y por tanto más difíciles de producir.

A partir de los datos presentados en la Tabla 9 se puede concluir lo siguiente:

- Los diferentes aductos monoactilados obtenidos por la reacción entre IPDI, H12MDI o HDI con acrilato de hidroxietilo (HEA) están proporcionando aductos extremadamente viscosos y heterogéneos, que como tales no son tan fáciles de manejar (en comparación con aductos poliactilados, véase más adelante).
- La viscosidad del aducto está aumentando cuando se pasa del IPDI (más bajo) al H12MDI (medio) y al HDI (más alto); la viscosidad está esencialmente subiendo al final de la reacción y en general no permite generar funcionalidad adicional de alofanato.
- El uso de una estequiometría de aducto de, p.ej. 50 % en lugar de 55 %, no permite disminuir la viscosidad del producto de reacción.
- Todos estos aductos tienen una baja estabilidad, como muestra la posibilidad de gelificación de los productos durante el envejecimiento durante 20 días a 40 °C.

Tabla 9:

		EJ. A	EJ. B	EJ. C	EJ. D
Composición		IPDI-HEA	H12MDI-HEA	HDI-HEA	HDI-HEA
Estequiometría		55	55	55	50
INCO (teórico)	meq/g	2,57	2,31	3,04	3,52
INCO (medido)	meq/g	2,51	2,32	2,96	3,04
Aspecto		Líquido amarillo viscoso	Pasta blanca	Pasta blanca	Pasta blanca
η (MCR) 25 ° C	mPa.s	17,213	114,160	N/A	N/A

		EJ. A	EJ. B	EJ. C	EJ. D
Diisocianato libre	%	(Gelificado)	-	-	-
HEA libre	ppm	(Gelificado)	<50	-	-
Contenido de NCO después de 20 días de envejecimiento a 40 °C	meq/g	(Gelificado)	(Gelificado)	(Gelificado)	(Gelificado)

Ejemplos 1a-1f: Síntesis de aductos poliactilados de la reacción de HDI con DPHA:

Los datos a continuación muestran el beneficio de tener un cierto porcentaje de grupos alofanato, y por tanto reducir la cantidad de diisocianatos o aductos de poliisocianato en la composición. El IOH de la molécula de poliactilato, la estequiometría usada y el nivel de grupos alofanato permiten a la persona experta en la técnica mantener la viscosidad de la solución de polímero inyectado dentro del intervalo deseado.

Tabla 10: Viscosidad de la solución polimérica inyectada y características de las dispersiones obtenidas con las condiciones de proceso del Ejemplo 1 con una estequiometría del 55 % pero usando un aducto elaborado (i) con DPHA a un IOH inferior/superior y (ii) con/sin exceso de alofanatos (0-10-20 %)

EJ.	IOH de DPHA mg de KOH/g	% de alofanato	η a 80 °C de polímero (mPa.s)	Sólidos (%)	η (mPa.s)	pH	PS (nm)	Estabilidad a 60 °C (días)
1a	45	0	1520	35	98	8,4	70	>11
1b	45	10	1210	35	74	8,5	82	>11
1c	45	20	1050	35	68	8,6	91	>11
1d	68	0	(gel)	35	-	-	-	-
1e	68	10	15000	35	-	-	-	-
1f	68	20	8100	35	76	8,4	86	>10

- La viscosidad de la solución de polímero inyectado está ligada al IOH de la molécula de poliactilato (DPHA) y al % de alofanatos adicionales creados superior a la estequiometría original.
- Un bajo IOH (45-60 mg de KOH/g) para la molécula poliactilada usada en el aducto da como resultado una viscosidad de la solución polimérica inyectada baja y características de dispersión conformes; es posible observar el impacto del aumento del % de alofanatos sobre el tamaño de partícula y la viscosidad de la dispersión.
- Un alto IOH (60-75 mg de KOH/g) para la molécula poliactilada usada en el aducto puede dar como resultado una alta viscosidad de la solución polimérica inyectada que es predominante a un bajo % de alofanatos y que disminuye linealmente a un mayor % de alofanatos. En tal caso, es deseable tener un mayor porcentaje de alofanatos, ya que esto permitirá obtener características de dispersión conformes con una estabilidad coloidal superior a 10 días a 60 °C.

Ejemplos 1g-1j: Injerto del polímero acrílico con el aducto (HDI-DPHA) en presencia de una cantidad creciente de iniciador térmico de radicales libres (VAZO 52):

Los datos siguientes muestran el efecto beneficioso de usar un iniciador térmico de radicales libres (como VAZO 52), que permite reducir la cantidad de iniciador de radicales libres en el polímero acrílico en MEK. El proceso de temperatura diferenciada en MEK permite realizar la síntesis del polímero acrílico a una temperatura de 60 °C, seguida de un aumento de temperatura a reflujo a 80 °C. Este aumento de temperatura permite destruir la mayor parte del iniciador de radicales restante debido a su muy bajo tiempo de descomposición a esta temperatura más alta. Como alternativa, es posible realizar la reacción del polímero acrílico a reflujo usando una adición paralela de los monómeros y el iniciador y todavía beneficiarse de la posibilidad de destruir el iniciador de radicales restante a esa temperatura más alta.

Los siguientes ejemplos siguen el Ejemplo 1. Se cuece el polímero acrílico a reflujo (80 °C) hasta que no se puede detectar más VAZO 52 libre por cromatografía (HPLC). Se añaden entonces (de nuevo) cantidades crecientes de VAZO 52 hasta 500 ppm (basada en el polímero acrílico sólido) a la solución de polímero antes del injerto por el aducto, para mostrar la ventaja rebajar la cantidad de iniciador de radicales restante. Se sigue el proceso de injerto para detectar cualquier problema de gelificación. Cuando no se observa gelificación, se neutraliza la solución de polímero injertado, se dispersa en agua siguiendo el procedimiento descrito y se registran las características de dispersión. Se muestran los resultados en la Tabla 11 a continuación.

Tabla 11: Viscosidad de la solución polimérica injertada y características de la dispersión polimérica injertada en función del VAZO 52 añadido-según la descripción del Ejemplo 1.

EJ.	VAZO 52 (ppm)	η de polímero	Sólidos (%)	η (mPa.s)	pH	PS (nm)	Estabilidad a 60 °C (días)
1g	500	Gel (1h)	-	-	-	-	-
1h	125	Gel (6h)	-	-	-	-	-
1i	50	bajo	35	68	8,4	82	>10
1j	0	bajo	35	74	8,3	74	>10

Lo anterior muestra la ventaja de ser capaz de reducir la cantidad residual de iniciador de radicales. Cantidades de, p.ej., VAZO 52 libre de entre 0 y aproximadamente 50 ppm parecen no tener ningún impacto sobre la estabilidad del medio de reacción: las dispersiones poliméricas resultantes son conformes y muestran una estabilidad coloidal superior a 10 días a 60 °C. Por encima de esta cantidad, puede haber un impacto negativo del iniciador restante. Cantidades de VAZO 52 libre de entre, p.ej. 125 y 500 ppm, pueden conducir a una gelificación del medio de reacción en condiciones similares; el gel aparece más rápidamente con la mayor cantidad de VAZO 52 libre.

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa curable por radiación que comprende
al menos un polímero etilénicamente insaturado (1) que es el producto de reacción de
- un polímero (met)acrílico dispersable en agua A que contiene grupos hidroxilo o isocianato pendientes y que
5 contiene grupos pendientes capaces de volver al polímero dispersable en medio acuoso, ya sea directamente o
después de la reacción con un agente neutralizante;
- al menos un compuesto etilénicamente insaturado B que puede polimerizarse radicalmente bajo irradiación y que
se une al polímero (met)acrílico A mediante un enlace uretano, en el que el compuesto B se selecciona entre
compuestos polietilénicamente insaturados, usados solos o en combinación con uno o más compuestos
10 monoetilénicamente insaturados; y
- opcionalmente, al menos un agente neutralizante C.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que el polímero (met)acrílico A contiene grupos hidroxilo
pendientes y en el que el compuesto etilénicamente insaturado B es el producto de reacción de al menos un
poliisocianato (b1) y de al menos un compuesto etilénicamente insaturado (b2) que contiene esencialmente un grupo
15 funcional capaz de reaccionar con grupos isocianato, en la que el compuesto (b2) se selecciona de compuestos
polietilénicamente insaturados (b21), usados solos o en combinación con uno o más compuestos
monoetilénicamente insaturados (b22).
3. Composición según la reivindicación 1, en la que el polímero (met)acrílico A contiene grupos isocianato
pendientes y en la que el compuesto etilénicamente insaturado B es un compuesto etilénicamente insaturado (b2)
20 que contiene esencialmente un grupo funcional capaz de reaccionar con grupos isocianato, en la que el compuesto
(b2) se selecciona entre compuestos polietilénicamente insaturados (b21), usados solos o en combinación con uno o
más compuestos monoetilénicamente insaturados (b22).
4. La composición de la reivindicación 3, en la que la relación en peso entre compuestos polietilénicamente
insaturados (b21) y compuestos monoetilénicamente insaturados (b22) es de 1: 0 a 1: 1.
5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que el compuesto (b2) es un compuesto
25 polietilénicamente insaturado.
6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en la que el compuesto (b2) es un compuesto
de monohidroxipoli(met)acrilato.
7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero (met)acrílico A se
30 prepara a partir de monómeros polimerizables que comprenden
- al menos un (met)acrilato (a1),
- al menos un monómero etilénicamente insaturado (a2) seleccionado entre un (met)acrilato (a21) que contiene al
menos una funcionalidad hidroxilo y/o un monómero etilénicamente insaturado que contiene al menos una
funcionalidad isocianato (a22),
35 - al menos un monómero etilénicamente insaturado (a3) que contiene al menos un grupo ácido y/o una sal del
mismo capaz de volver al polímero dispersable en medio acuoso,
- opcionalmente, al menos otro monómero etilénicamente insaturado (a4) diferente de (a1) a (a3) y,
- opcionalmente, al menos otro monómero etilénicamente insaturado (a5) diferente de (a1) a (a4) y que tiene una
cadena lateral funcional capaz de proporcionar rasgos adicionales al polímero.
8. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero etilénicamente
40 insaturado (1) tiene funcionalidad hidroxilo residual.
9. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende al menos otro
compuesto polietilénicamente insaturado (2) y/o al menos un emulsionante (3).
10. La composición de la reivindicación 9, en la que el compuesto polietilénicamente insaturado (2) se
45 selecciona de: (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de uretano, epoxi(met)acrilatos, (met)acrilatos de poliéter
y/o amino(met)acrilatos.
11. La composición de la reivindicación 9 o 10, en la que el emulsionante (3) se selecciona entre tensioactivos
aniónicos, tensioactivos no iónicos y mezclas de los mismos.

12. Un recubrimiento, un adhesivo, una tinta o un barniz de sobreimpresión preparado a partir de una composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. El uso de una composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para la elaboración de un recubrimiento, un adhesivo, una tinta o un barniz de sobreimpresión.

5 **14.** Un artículo recubierto con una composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

15. Un método para revestir un artículo con una composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las etapas de: aplicar una composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 a al menos una superficie de un artículo en forma de una película húmeda, secar o escurrir al menos una parte del agua comprendida en dicha película y curar la película por exposición a radiación de alta energía.