

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 550**

51 Int. Cl.:

C09D 167/06 (2006.01)

C09D 167/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2010 PCT/US2010/024410**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.09.2010 WO10099009**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2010 E 10705706 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 2401337**

54 Título: **Revestimientos líquidos curables por radiación obtenidos a partir de biomasa**

30 Prioridad:

27.02.2009 US 394785

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

11.07.2018

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US**

72 Inventor/es:

**ZHOU, HONGYING;
FUHRY, MARY ANN M.;
CHENG, SHAN;
FENN, DAVID R.;
KINGERA, ANTHONY P.;
MONTANARI, VITTORIO;
AMBROSE, RONALD R.;
MCCOLLUM, GREGORY J. y
CHASSER, ANTHONY M.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 675 550 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

Revestimientos líquidos curables por radiación obtenidos a partir de biomasa

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a revestimientos líquidos curables por radiación que comprenden un producto de reacción de un poliol y un ácido/anhídrido policarboxílico, en los que, en algunas realizaciones, al menos uno del poliol y/o el ácido/anhídrido policarboxílico se obtiene a partir de biomasa.

10

Antecedentes de la invención

El precio de las materias primas que se usan en numerosos procesos de fabricación continúa aumentando, en particular aquellas cuyo precio aumenta o disminuye con el precio del petróleo. A causa de esto, y debido a la reducción predicha de las reservas de petróleo, pueden ser deseables materias primas obtenidas a partir de recursos renovables o recursos alternativos. El aumento en la demanda de productos ecológicos, junto con la incertidumbre de un mercado petroquímico variable y volátil, han promovido el desarrollo de materias primas a partir de fuentes renovables y/o baratas. Además, a menudo se desean revestimientos curables con UV en diversas industrias, en particular aquellas en las que no se desea someter al sustrato a una cura térmica. Algunos ejemplos incluyen la industria de la electrónica (teléfonos móviles, PDA, MP3 y similares), ciertos segmentos de la industria de la automoción, la industria del plástico, y la industria maderera. El documento de Patente WO 2006/138198 A1 describe composiciones de revestimiento resistentes a la abrasión, curables por radiación, para sustratos termoplásticos.

15

20

25 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un revestimiento líquido curable por radiación que comprende: un oligómero de poliéster uretano insaturado que es el producto de reacción de reactivos que comprenden: i) (a) un poliol (b) un ácido/anhídrido policarboxílico; y (c) un isocianato de acrilóilo. ii) un (met)acrilato altamente funcional seleccionado entre monómeros, oligómeros, y/o polímeros que comprenden cuatro o más grupos (met)acrilato por molécula.

30

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un revestimiento líquido curable por radiación que comprende el producto de reacción de un poliol y un ácido/anhídrido policarboxílico, en el que, en algunas realizaciones, al menos alguno del poliol y/o el ácido/anhídrido policarboxílico se obtiene a partir de biomasa. Este producto de reacción se denomina en ocasiones en el presente documento "producto de reacción poliol/policarboxílico", "producto de reacción" y términos similares; la expresión "producto de reacción poliol/policarboxílico" también se usa en el presente documento en sentido amplio para referirse al producto resultante de la reacción del producto de reacción poliol/policarboxílico con uno o más componentes adicionales. El propio producto de reacción poliol/policarboxílico contiene una insaturación etilénica, que se conocerá por parte del experto en la materia como un resto curable por radiación, para dar de ese modo el revestimiento curable por radiación. Como se usa en el presente documento, la expresión "obtenido a partir de biomasa" da a entender que se obtiene a partir de un organismo vivo o recientemente vivo, por ejemplo, plantas (incluyendo árboles) o animales, y no a partir de una fuente basada en petróleo.

35

40

45

Se puede usar cualquier poliol adecuado de acuerdo con la presente invención. Los expertos en la materia entenderán que un poliol es un compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo. Los polioles adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, moléculas pequeñas que contienen más de un grupo hidroxilo, por ejemplo neopentilglicol, glicerol, isosorbida, pentaeritritol, y/o propanodiol, o polioles poliméricos tales como poliol acrílico, entre otros. Los polioles adecuados están ampliamente disponibles en el mercado. Los polioles particularmente adecuados tienen un peso molecular promedio en número, que se determina mediante GPC ("Mn") de 500 a 100.000, tal como de 500 a 10.000. En ciertas realizaciones, los polioles pueden tener índices de hidroxilo de 20 a 400, tales como de 40 a 300; en otras realizaciones, el índice de hidroxilo puede variar de 1200 a 2100, tal como de 1400 a 1900.

50

55

En ciertas realizaciones, al menos alguno de los polioles se obtiene a partir de biomasa. Estos polioles se pueden obtener a partir de aceites naturales tales como aceite de ricino, aceite de cacahuete, aceite de haba de soja o aceite de canola. Los grupos hidroxilo presentes en los polioles obtenidos a partir de biomasa pueden ser de origen natural o pueden ser introducidos, por ejemplo por modificación de dobles enlaces carbono-carbono presentes en los aceites. Se describen polioles obtenidos a partir de aceite natural en el documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos Número 2006/0041156 A1, el documento de Patente de Estados Unidos Número 7.084.230, el documento de Patente WO 2004/096882 A1, el documento de Patente de Estados Unidos Número 6.686.435, el documento de Patente de Estados Unidos Número 6.107.433, el documento de Patente de Estados Unidos Número 6.573.354 y el documento de Patente de Estados Unidos Número 6.433.121. Los métodos de modificación de dobles enlaces carbono-carbono para introducir grupos hidroxilo incluyen tratamiento con ozono, oxidación con aire, reacción con peróxidos o hidroformilación (como se describe en "Polyols and Polyurethanes from

60

65

Hydroformylation of Soybean Oil", Journal of Polymers and the Environment, Volumen 10, Números 1-2, páginas 49-52, abril de 2002). Un polioli obtenido a partir de biomasa particularmente adecuado es un polioli de soja. Los polioles de soja están disponibles en el mercado en Cargill Inc., Urethane Soy Systems Co. y en BioBased Technologies. En ciertas realizaciones, la insaturación etilénica en el producto de reacción se puede obtener a partir del polioli; es decir, el polioli tiene una insaturación etilénica que no reacciona en la formación del producto de reacción.

En ciertas realizaciones, se pueden usar combinaciones de polioles. En una realización particularmente adecuada, el polioli comprende propanodiol y glicerol; el propanodiol puede ser 1,3-propanodiol. Se puede usar cualquier proporción adecuada de 1,3-propanodiol con respecto a glicerol, tal como de 9:1 a 1:9, de 4:1 a 1:4, de 1.5:1 a 1:1.5, 1:1, y similares.

El polioli que se usa de acuerdo con la presente invención no es el producto de reacción de condensación de un compuesto con funcionalidad ácido y un compuesto con funcionalidad hidroxilo. Un compuesto con funcionalidad ácido, como se usa en este contexto, se refiere a cualquier compuesto que tiene uno o más grupos funcionales ácido, y opcionalmente uno o más grupos funcionales adicionales. Un compuesto con funcionalidad hidroxilo, como se usa en este contexto, se refiere a cualquier compuesto que tiene uno o más grupos funcionales hidroxilo, y opcionalmente uno o más grupos funcionales adicionales. Si se usan un compuesto con funcionalidad ácido y un compuesto con funcionalidad hidroxilo en la formación del polioli que se usa en la presente invención, no reaccionan a través de una polimerización por condensación, sino que en su lugar reaccionan mediante polimerización por apertura de anillo.

Se puede usar cualquier ácido/anhídrido policarboxílico adecuado de acuerdo con la presente invención. Los expertos en la materia entenderán que un ácido policarboxílico es el que tiene dos o más grupos funcionales ácido, o restos de los mismos, tales como grupos anhídrido. Los ácidos/anhídridos policarboxílicos adecuados incluyen ácido/anhídrido maleico, ácido fumárico, y ácido/anhídrido itacónico. En ciertas realizaciones, el ácido/anhídrido policarboxílico es un ácido/anhídrido policarboxílico obtenido a partir de biomasa. Un ejemplo adecuado incluye ácido/anhídrido itacónico, que está disponible en el mercado en Cargill, Aldrich, Acros y similares. De ese modo, la insaturación etilénica en el producto de reacción se puede obtener a partir del ácido/anhídrido policarboxílico. Si la insaturación etilénica se obtiene únicamente a partir del ácido/anhídrido policarboxílico, el ácido/anhídrido tiene más de cuatro carbonos. Un ejemplo de un ácido/anhídrido con más de cuatro carbonos es ácido/anhídrido itacónico.

En ciertas realizaciones, el producto de reacción polioli/policarboxílico se hace reaccionar además con un ácido hidroxicarboxílico. Se puede usar cualquier ácido hidroxicarboxílico adecuado de acuerdo con la presente invención. Los expertos en la materia entenderán que un ácido hidroxicarboxílico es el que tiene uno o más grupos funcionales ácido, y uno o más grupos hidroxilo y se denomina en ocasiones hidroxiaácido. Un ejemplo adecuado incluye el ácido 12-hidroxisteárico, que está disponible en el mercado en Arizona Chemical Co.

Se ha de entender que el resto de polioli y/o ácido/anhídrido policarboxílico o el resto que está en el presente producto de reacción tiene una insaturación etilénica que convierte en curable por radiación a un revestimiento que comprende el producto de reacción. El producto de reacción polioli/policarboxílico se hace reaccionar además con otro compuesto que tiene un resto curable por radiación. Algunos compuestos que se pueden hacer reaccionar además con el producto de reacción polioli/policarboxílico incluyen isocianatos de acrilóilo que incluyen aducto de diisocianato de isoforona-acrilato de hidroxietilo, e isocianato(met)acrilato de etilo ("AOI").

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento curable por radiación, líquido, que comprenden un oligómero de poliéster uretano insaturado que es el producto de reacción de reactivos que comprenden: (a) un polioli; (b) un ácido/anhídrido policarboxílico; y (c) un isocianato de acrilóilo. Es opcional que uno o más de los reactivos puedan comprender material obtenido a partir de biomasa.

En ciertas realizaciones, cualquiera de los productos de reacción polioli/policarboxílico que se describen en el presente documento contiene un 50 por ciento en peso o mayor de material obtenido a partir de biomasa, tal como un 80 por ciento en peso o mayor o un 90 por ciento en peso o mayor, basándose el porcentaje en peso en el peso total de sólidos. Se ha de entender que el material obtenido a partir de biomasa puede ser el resultado de cualquier polioli obtenido a partir de biomasa, ácido/anhídrido policarboxílico obtenido a partir de biomasa, o ambos. Cuando se usa un ácido hidroxicarboxílico, ese también se puede obtener a partir de biomasa.

Sin embargo, el producto de reacción de a) y b) se puede hacer reaccionar además con otros ácidos/anhídridos policarboxílicos. Por lo tanto, tal realización está explícitamente dentro del ámbito de la presente invención.

Como se ha indicado anteriormente, el uso del presente producto de reacción polioli/policarboxílico en un revestimiento convierte en curable por radiación al revestimiento. Se ha de entender que un revestimiento curable por radiación es el que se cura por exposición a la radiación, tal como radiación actínica, algunos ejemplos de la cual incluyen radiación UV y de haz de electrones. El producto de reacción polioli/policarboxílico es curable por radiación por sí mismo, y se puede hacer reaccionar además con un compuesto que tenga un resto curable por radiación, el producto de reacción polioli/policarboxílico resultante puede tener una tasa de curado aumentada del material, y puede tener una densidad de reticulación aumentada de la película curada. La densidad de reticulación aumentada

puede contribuir a propiedades de película mejoradas tales como dureza y/o resistencia a la abrasión.

Se ha de entender que cuando se usa el presente producto de reacción poliol/policarboxílico en un revestimiento de acuerdo con la presente invención, puede formar la totalidad o parte de la resina formadora de película del revestimiento. En ciertas realizaciones, también se usan una o más resinas formadoras de película adicionales en el revestimiento. Por ejemplo, las composiciones de revestimiento pueden comprender cualquiera de diversas composiciones termoplásticas y/o termoestables conocidas en la técnica. Las composiciones de revestimiento pueden ser composiciones líquidas basadas en agua o basadas en disolvente.

Las composiciones de revestimiento termoestables o curables comprenden por lo general polímeros o resinas formadores de película que tienen grupos funcionales que son reactivos bien consigo mismos o bien con un agente de reticulación. Se puede seleccionar la resina formadora de película adicional entre, por ejemplo, polímeros acrílicos, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano, polímeros de poliamida, polímeros de poliéter, polímeros de polisiloxano, copolímeros de los mismos, y mezclas de los mismos. En general, estos polímeros pueden ser cualquier polímero de estos tipos preparados mediante cualquier método conocido por los expertos en la materia. Tales polímeros pueden estar basados en disolventes o ser dispersables en agua, emulsionables o de una solubilidad en agua limitada. Los grupos funcionales de la resina formadora de película se pueden seleccionar entre cualquiera de diversos grupos funcionales reactivos que incluyen, por ejemplo, grupos ácido carboxílico, grupos amina, grupos epóxido, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carbamato, grupos amida, grupos urea, grupos isocianato (incluyendo grupos isocianato bloqueados), grupos mercaptano, y las combinaciones de los mismos. También se pueden usar mezclas apropiadas de resinas formadoras de película en la preparación de las presentes composiciones de revestimiento.

Si se usa un formador de película termoestable adicional en la composición de revestimiento, puede ser de autorreticulación, es decir, puede tener grupos funcionales que son reactivos consigo mismos, o se puede añadir un agente de reticulación. El agente de reticulación puede comprender poliisocianatos, aminoplast, poliepóxidos, beta hidroxialquilamidas, poliácidos, e hidruros, materiales organometálicos con funcionalidad ácido, poliaminas, poliamidas, y las mezclas de cualquiera de estos.

Cuando se usa un reticulador, los revestimientos de la presente invención pueden comprender de un 5 a un 60 % en peso, tal como de un 10 a un 50, o de un 20 a un 40 % en peso, basado en el peso total de sólidos, de reticulador.

Se ha de entender que los revestimientos de la presente invención pueden comprender además una resina formadora de película adicional que es termoplástica o termoestable y, por lo tanto, el revestimiento puede tener un "curado doble". Es decir, el revestimiento se curará a través de restos curables por radiación y también se curará a través de otro mecanismo. Alternativamente, los productos de reacción poliol/policarboxílico que se describen en el presente documento se pueden hacer reaccionar además con componentes que tienen una funcionalidad que convertirán en curado doble al propio producto de reacción. En ciertas realizaciones, el producto de reacción puede comprender un resto curable por radiación y un grupo hidroxilo, por ejemplo, que se puede hacer reaccionar además con un reticulador apropiado. Como se usa en el presente documento, la expresión "resto termoplástico y/o termoestable" y las expresiones similares se refieren a una resina formadora de película adicional que es termoplástica o termoestable, y/o a la funcionalidad del propio producto de reacción que hace que el producto de reacción sea capaz de curado termoestable.

Comprendiendo la composición de la invención el oligómero de poliéster uretano insaturado que se ha descrito anteriormente, las composiciones de revestimiento curable por radiación líquido de la presente invención comprenden un (met)acrilato altamente funcional que, como se usa en el presente documento, se refiere a monómeros, oligómeros, y/o polímeros que comprenden cuatro o más grupos (met)acrilato reactivos por molécula.

Los (met)acrilatos altamente funcionales adecuados incluyen, sin limitación, (met)acrilatos tetrafuncionales, tales como, por ejemplo, tetraacrilato de di-trimetilolpropano, tetraacrilato de 4-pentaeritritol etoxilado, etoxilato tetraacrilato de pentaeritritol, propoxilato tetraacrilato de pentaeritritol, incluyendo las mezclas de los mismos; (met)acrilatos pentafuncionales, tales como, por ejemplo, pentaacrilato de dipentaeritritol, etoxilato pentaacrilato de dipentaeritritol, y propoxilato pentaacrilato de dipentaeritritol, incluyendo las mezclas de los mismos; y (met)acrilatos hexafuncionales, tales como los productos de acrilato de uretano alifático hexafuncional disponibles en el mercado EBECRYL 1290 y EBECRYL 8301 (ambos disponibles en UCB Chemicals); el acrilato de uretano aromático hexafuncional EBECRYL 220 (disponible en UCB Chemicals); los acrilatos de poliéster hexafuncionales EBECRYL 830, EBECRYL 835, EBECRYL 870 y EBECRYL 2870 (todos disponibles en UCB Chemicals); el hexaacrilato de poliéster modificado con ácidos grasos EBECRYL 450 (disponible en UCB Chemicals); el hexaacrilato de dipentaeritritol DPHA (funcionalidad 6; disponible en UCB Chemicals); y las mezclas de cualquiera de los anteriores.

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento que comprenden una combinación de un oligómero de poliéster uretano insaturado que se ha descrito anteriormente y un (met)acrilato altamente funcional. En algunos casos, tales composiciones de revestimiento comprenden: (a) de un 10 a un 99, tal como de un 20 a un 90 o, en algunos casos, de un 30 a un 80, o de un 40 a un 70 por ciento en peso del uretano poliéster (met)acrilato, basado en el peso total de sólidos de la composición; y (b) de un 1 a un 50, tal como de un 10 a un 40 o, en algunos

casos, de un 20 a un 35 en peso de (met)acrilato altamente funcional, basado en el peso total de la composición. De hecho, se ha descubierto que, en al menos algunos casos, tales composiciones son capaces de producir revestimientos altamente resistentes a la abrasión incluso en ausencia sustancial o completa de las partículas resistentes a la abrasión que se describen en el presente documento. Como se usa en el presente documento, la expresión "ausencia sustancial", cuando se usa por referencia a la ausencia de partículas resistentes a la abrasión, significa que la composición comprende menos de un 10 por ciento, tal como menos de un 5 por ciento, menos de un 2 por ciento o, en algunos casos, menos de un 1 por ciento en peso de tales partículas, basado en el peso total de sólidos, es decir, componentes no volátiles, de la composición de revestimiento. Como se usa en el presente documento, la expresión "ausencia completa", cuando se usa por referencia a la ausencia de partículas resistentes a la abrasión en la composición de revestimiento, significa que la composición no contiene tales partículas en absoluto.

Como se usa en el presente documento, la expresión "revestimiento altamente resistente a la abrasión" se refiere a un revestimiento curado que tiene un % de turbidez de menos de un 15 %, en algunos casos menos de un 10 %, cuando se mide después de 100 ciclos de abrasión de Taber de acuerdo con el ensayo de abrasión de Taber estándar (norma ASTM D 1044-49 modificada mediante el uso de las condiciones que se describen en los Ejemplos). En ciertas realizaciones, las composiciones curadas de la presente invención también tienen un % de turbidez de menos de un 25 %, en algunos casos menos de un 20 %, cuando se miden después de 300 ciclos de abrasión de Taber estándar (norma ASTM D 1044-49 modificada mediante el uso de las condiciones que se describen en los Ejemplos NSI/SAE 26.1-1996). Además, tales revestimientos también pueden exhibir una excelente claridad inicial en un espesor de película de hasta 2 mil (50,8 μm), lo que significa que el revestimiento curado tiene un % de turbidez inicial, antes de cualquier abrasión de Taber, de menos de un 1 %.

En ciertas realizaciones, las composiciones de revestimiento de la presente invención también comprenden un (met)acrilato de funcionalidad inferior que, como se usa en el presente documento, se refiere a (met)acrilatos mono, di y trifuncionales. Algunos ejemplos de tales compuestos, que son adecuados para su uso en la presente invención, son dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de ciclohexano dimetanol, dimetacrilato de ciclohexano dimetanol, diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de bisfenol A etoxilado, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de 2-neopentilglicol propoxilado, diacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, triacrilato de glicerilo propoxilado, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de glicerilo propoxilado, triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, isocianurato triacrilato de tris(2-hidroxietilo), etoxilato diacrilato de bisfenol A que contiene de 2 a 20 grupos etoxi, propoxilato diacrilato de bisfenol A que contiene de 2 a 20 grupos propoxi, diacrilato de bisfenol A alcoxilado que contiene una mezcla de 2 a 20 grupos etoxi y propoxi.

En ciertas realizaciones, la cantidad total de (met)acrilato de funcionalidad inferior presente en las composiciones de revestimiento de la presente invención es hasta e incluyendo un 30, tal como hasta e incluyendo un 20 por ciento en peso, basándose los porcentajes en peso en el peso total de sólidos de la composición.

Si se desea, las composiciones de revestimiento pueden comprender otros materiales opcionales bien conocidos en la técnica de la formulación de revestimientos en cualquiera de los componentes, tales como colorantes, plastificantes, antioxidantes, estabilizantes de luz de amina impedida, absorbentes y estabilizantes de luz UV, tensioactivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, cargas, codisolventes orgánicos, partículas resistentes a la abrasión, diluyentes reactivos, catalizadores, vehículos de molienda, y otros auxiliares habituales.

Una "partícula resistente a la abrasión" es la que, cuando se usa en un revestimiento, impartirá cierto nivel de resistencia a la abrasión al revestimiento en comparación con el mismo revestimiento que carece de las partículas. Tales partículas resistentes a la abrasión incluyen partículas orgánicas y/o inorgánicas. Algunos ejemplos de partículas orgánicas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, partículas de diamante, tales como partículas de polvo de diamante, y partículas formadas a partir de materiales de carburo; algunos ejemplos de partículas de carburo incluyen, pero no se limitan a, carburo de titanio, carburo de silicio y carburo de boro. Algunos ejemplos de partículas inorgánicas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, sílice; alúmina; silicato de alúmina; sílice alúmina; aluminosilicato alcalino; vidrio de borosilicato; nitruros incluyendo nitruro de boro y nitruro de silicio; óxidos incluyendo dióxido de titanio y óxido de cinc; cuarzo; sienita nefelínica; circón tal como en forma de óxido de circonio; buddeluyita; y eudialita. Se pueden usar partículas de cualquier tamaño, así como mezclas de diferentes partículas y/o diferentes tamaños de partículas. Por ejemplo, las partículas pueden ser micropartículas, que tienen un tamaño medio de partícula de 0,1 a 50, de 0,1 a 20, de 1 a 12, de 1 a 10, o de 3 a 6 micrómetros, o cualquier combinación dentro de cualquiera de estos intervalos. Las partículas pueden ser nanopartículas, que tienen un tamaño medio de partícula de menos de 0,1 micrómetros, tal como de 0,8 a 500, de 10 a 100, o de 100 a 500 nanómetros, o cualquier combinación dentro de estos intervalos. Las nanopartículas de sílice son particularmente adecuadas. Tales nanopartículas se pueden introducir en forma de una dispersión, tal como una dispersión en un monómero curable por radiación o una dispersión en un disolvente orgánico.

Como se usa en el presente documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/u

otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir al revestimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o copos. Se puede usar un colorante individual o una mezcla de dos o más colorantes en los revestimientos de la presente invención.

- 5 Algunos colorantes a modo de ejemplo incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los que se usan en la industria de la pintura y/o se enumeran en la Asociación de Fabricantes de Colores Secos (DCMA), así como composiciones de efecto especial. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humedecible en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Se pueden incorporar colorantes a los revestimientos por molienda o mezcla simple.
- 10 Se pueden incorporar colorantes por molienda al revestimiento mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, el uso del cual será familiar el experto en la materia.

Algunos pigmentos y/o composiciones de pigmentos a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, pigmento crudo de carbazol dioxazina, azo, monoazo, disazo, naftol AS, de tipo sal (lacas), benzoimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de pirrolo pirrol ("rojo de DPPBO"), dióxido de titanio, negro de humo, fibra de carbono, grafito, otros pigmentos y/o cargas conductores y las mezclas de los mismos. El término "pigmento" y la expresión "carga coloreada" se pueden usar de forma intercambiable.

20 Algunos colorantes a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, los que se basan en disolvente y/o agua tales como colorantes ácidos, colorantes azoicos, colorantes básicos, colorantes directos, colorantes dispersos, colorantes reactivos, colorantes de disolvente, colorantes de azufre, colorantes de mordiente, por ejemplo, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno aluminio, quinacridona, tiazol, tiazina, azo, indigoide, nitro, nitroso, oxazina, ftalocianina, quinolina, estilbena, y trifenil metano.

Algunos tintes a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersos en vehículos basados en agua o miscibles en agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible en el mercado en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponibles en el mercado en la división Accurate Dispersions de Eastman Chemicals, Inc.

Como se ha indicado anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero no se limita a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas puede incluir uno o más colorantes de nanopartículas y/o partículas de colorante altamente dispersos que producen un efecto de color y/u opacidad y/u visual visible deseado. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm, o menos de 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir por molienda de pigmentos de trabajo orgánicos o inorgánicos con medios de molienda que tienen un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Algunas dispersiones de nanopartículas a modo de ejemplo y métodos para prepararlas se identifican en el documento de Patente de Estados Unidos Número 6.875.800 B2. También se pueden producir dispersiones de nanopartículas por cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa, y atrición química (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la reaglomeración de las nanopartículas en el revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas revestidas con resina. Como se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas revestidas con resina" se refiere a una fase continua en la que están dispersas "micropartículas de material compuesto" que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Algunas dispersiones de nanopartículas revestidas con resina a modo de ejemplo y métodos para prepararlas se identifican en el documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos con Número de Serie 10/876.031 presentado el 24 de junio de 2004, el documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos Número 2005-0287348 A1, presentado el 24 de junio de 2004, y el documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos Número 2006-0251897 presentado el 20 de enero de 2006.

Algunas composiciones de efecto especial a modo de ejemplo que se pueden usar incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tal como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, efecto fotocromático, fotosensibilidad, efecto termocromático, efecto goniocromático y/o cambio de color. Algunas composiciones de efecto especial adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En una realización no limitante, las composiciones de efecto especial pueden producir un cambio de color, de un modo tal que el color del revestimiento cambia cuando el revestimiento se ve desde diferentes ángulos. Se identifican composiciones de efecto de color a modo de ejemplo en el documento de Patente de Estados Unidos Número 6.894.086. Algunas composiciones de efecto de color adicionales pueden incluir mica revestida transparente y/o mica sintética, sílice revestida, alúmina revestida, un pigmento de cristal líquido transparente, un revestimiento de cristal líquido, y/o cualquier composición en la que la interferencia sea el resultado de una diferencia de índice de refracción dentro del material y no a causa de la diferencia de índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

65 En ciertas realizaciones no limitantes, se puede usar una composición fotosensible y/o una composición fotocromática, que alteran reversiblemente su color cuando se exponen a una o más fuentes de luz, en el

revestimiento de la presente invención. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles se pueden activar por exposición a una radiación de una longitud de onda especificada. Cuando la composición se vuelve excitada, la estructura molecular cambia y la estructura alterada exhibe un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se retira la exposición a la radiación, la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el que vuelve el color original de la composición. En una realización no limitante, la composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y exhibir color en un estado excitado. El cambio de color completo puede aparecer de milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Algunas composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles a modo de ejemplo incluyen colorantes fotocromáticos.

En una realización no limitante, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática se pueden asociar y/o unir al menos parcialmente, tal como mediante enlace covalente, a un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. A diferencia de algunos revestimientos en los que la composición fotosensible puede migrar fuera del revestimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática asociada y/o unida al menos parcialmente a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con una realización no limitante de la presente invención, tiene una migración mínima fuera del revestimiento. Algunas composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocromáticas a modo de ejemplo y métodos para prepararlas se identifican en el documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos con Número de Serie 10/892.919 presentado el 16 de julio de 2004.

En general, el colorante puede estar presente en cualquier cantidad suficiente para impartir el efecto visual y/o color deseado. El colorante puede comprender de un 1 a un 65 por ciento en peso de las presentes composiciones, tal como de un 3 a un 40 por ciento en peso o de un 5 a un 35 por ciento en peso, basándose el porcentaje en peso en el peso total de las composiciones.

Debido a que las composiciones de revestimiento de la presente invención son líquidas, también pueden comprender un disolvente y/o diluyente reactivo; alternativamente, pueden ser un 100 % sólidas. Los disolventes adecuados incluyen agua, un disolvente o disolventes orgánicos y/o las mezclas de los mismos. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen glicoles, alcoholes de glicol éter, alcoholes, cetonas, y compuestos aromáticos, tales como silano y tolueno, acetatos, licores minerales, naftas y las mezclas de los mismos. "Acetatos" incluye los acetatos de glicol éter. Los disolventes se pueden obtener a partir de biomasa. Algunos ejemplos de disolventes obtenidos a partir de biomasa incluyen ésteres de ácido láctico y ésteres de ácido graso de aceite de haba de soja. En ciertas realizaciones, el disolvente es un disolvente no acuoso. "Disolvente no acuoso" y las expresiones similares significan que menos de un 50 por ciento del disolvente es agua. Por ejemplo, menos de un 10 por ciento, o incluso menos de un 5 por ciento del disolvente puede ser agua. Se ha de entender que las mezclas de disolventes, incluyendo o excluyendo agua en una cantidad de menos de un 50 por ciento, pueden constituir un "disolvente no acuoso". En otras realizaciones, el revestimiento es acuoso o está basado en agua. Esto significa que un 50 % o más del disolvente es agua. Estas realizaciones tienen menos de un 50 %, tal como menos de un 20 %, menos de un 10 %, menos de un 5 % o menos de un 2 % de disolvente. En algunas realizaciones, cierta cantidad o la totalidad del disolvente puede ser un diluyente reactivo que realizará un curado conjunto con los demás componentes de la fórmula. El diluyente reactivo se puede obtener a partir de biomasa.

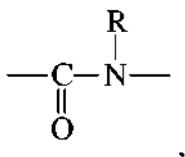
Las composiciones de la presente invención también pueden comprender además un fotoiniciador, tal como uno utilizado de forma convencional en la técnica para catalizar o acelerar el curado si tal curado es por exposición a radiación ultravioleta. Se puede usar cualquier fotoiniciador adecuado, incluyendo cualquiera de los fotoiniciadores conocidos tales como benzofenona, benzoína, acetofenona, benzoína metil éter, cetona de Michler, benzoína butil éter, xantona, tioxantona, propiofenona, fluorenona, carbazol, dietoxiacetofenona, las 2-, 3- y 4-metilacetofenonas y metoxiacetofenonas, las 2- y 3-cloroxantonas y clorotioxantonas, acetato de 2-acetil-4-metilfenilo, 2,2'-dimetoxi-2-fenilacetofenona, benzaldehído, fluoreno, antraquinona, trifenilamina, 3- y 4-alilacetofenona, p-diacetilbenceno, 3-cloro-2-nonilxantona, 2-clorobenzofenona, 4-metoxibenzofenona, 2,2',4,4'-tetraclorobenzofenona, 2-cloro-4'-metilbenzofenona, 4-cloro-4'-metilbenzofenona, 3-metilbenzofenona, 4-terc-butilbenzofenona, isobutil éter-acetato benzoico, ácido bencil bencilico, amino benzoato, azul de metilo, 2,2-dietoxiacetofenona, 9,10-fenantrenoquinona, 2-metil antraquinona, 2-etil antraquinona, 1-terc-butilantraquinona, 1,4-naftaquinona, isopropiltioxantona, 2-isopropiltioxantona, 2-metiltioxantona, 2-deciltioxantona, 2-dodeciltioxantona, 2-metil-1,[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropanona-1, las combinaciones de los mismos y similares.

Los presente revestimientos se pueden aplicar a cualquier sustrato conocido en la técnica, por ejemplo sustratos de automóviles y sustratos industriales. Estos sustratos pueden ser, por ejemplo, metálicos o no metálicos, incluyendo polimérico, plástico, policarbonato, policarbonato/acrilobutadieno estireno ("PC/ABS"), poliamida, madera, chapa de madera, material compuesto de madera, panel de partículas, panel de fibra de densidad media, cemento, piedra, y similares. En una realización particularmente adecuada de la presente invención, el propio sustrato es biodegradable. Algunos sustratos biodegradables incluyen, por ejemplo, papel, madera y plásticos biodegradables tales como celulosa, poli(ácido láctico), poli(3-hidroxibutirato) y plásticos basados en almidón. Además, el sustrato puede ser uno que se haya reciclado. El sustrato también puede ser uno que ya haya sido tratado de cierta forma para impartir color u otro efecto visual. Por ejemplo, un sustrato de madera que se puede haber teñido se puede revestir a continuación de acuerdo con la presente invención, así como un sustrato al que ya se hayan aplicado una

o más capas de revestimiento distinto.

Como se usa en el presente documento, el término "poliamida", por referencia a un sustrato, significa un sustrato construido partir de un polímero que incluye uniones de fórmula:

5



en la que R es hidrógeno o un grupo alquilo. La poliamida puede ser cualquiera de una amplia clase de poliamidas basadas en grupos alifáticos, cicloalifáticos, o aromáticos en la cadena. Puede estar representada formalmente por los productos de condensación de una amina dibásica con un diácido o con un dicloruro de ácido, por el producto de autocondensación de un aminoácido, tal como ácido omega-aminoundecanoico, o por el producto de una reacción de apertura de anillo de una lactama cíclica, tal como caprolactama, lauril lactama, o pirrolidona. Puede contener una o más unidades de repetición alquileo, arileno, o aralquileo. La poliamida puede ser cristalina o amorfa. En ciertas realizaciones, el sustrato de poliamida comprende una poliamida cristalina de unidades de repetición alquileo que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, tal como poli(caprolactama) (nailon 6), poli(lauril lactama) (nailon 12), poli(ácido omega-aminoundecanoico) (nailon 11), poli(hexametilenadipamida) (nailon 6.6), poli(hexametilensebacamida) (nailon 6.10), y/o una alquilen/arilencopoliamida, tal como la preparada partir de meta-xililendiamina y ácido adípico (nailon MXD6). El término "nailon" incluye la totalidad de estos productos así como cualquier otro compuesto denominado nailon en la técnica. También se pueden utilizar poliamidas amorfas, tales como las que se obtienen a partir de isofoforonadiamina o trimetilciclohexanodiamina. También se pueden utilizar mezclas de poliamidas.

10

15

20

Como se usa en el presente documento, el término "poliamida", cuando se usa por referencia a un sustrato, incluye un sustrato de poliamida reforzado; un sustrato de poliamida reforzado es un sustrato de poliamida construido a partir de una poliamida que ha sido reforzada a través de la inclusión, por ejemplo, de materiales fibrosos, tales como fibra de vidrio o fibra de carbono, o cargas inorgánicas, tales como carbonato de calcio, para producir una poliamida que tenga una rigidez, resistencia, y/o resistencia térmica aumentada con respecto a una poliamida similar que no incluye tales materiales de refuerzo. Las poliamidas reforzadas que son adecuadas para su uso como material de sustrato de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención están disponibles en el mercado e incluyen, por ejemplo, los materiales disponibles en el mercado en Solvay Advanced Polymers con el nombre IXEF e incluyen, por ejemplo, los productos de la serie IXEF 1000, 1500, 1600, 2000, 2500, 3000 y 5000; en EMS-Chemie Inc., Sumter, South Carolina, con los nombres comerciales GRILAMID, GRIVORY, GRILON y GRIFLEX; y en DuPont Engineered Polymers, tales como los comercializados con los nombres comerciales THERMX y MINLON.

25

30

Los revestimientos de la presente invención se pueden aplicar mediante cualquier medio convencional en la técnica, tal como electrorrevestimiento, pulverización, pulverización electrostática, inmersión, revestimiento con rodillos, cepillado, y similares.

35

Los revestimientos se pueden aplicar con cualquier espesor de película seca, tal como de 0,1 a 2,0 mils (de 2,54 a 50,8 μm), de 0,2 a 0,8 mils (de 5,08 a 20,32 μm) o de 0,3 a 0,6 mils (de 7,62 a 15,24 μm). Los revestimientos de la presente invención se pueden usar solos o, como se indicado anteriormente, en combinación con otras tintaciones y/o revestimientos. Por ejemplo, el revestimiento puede comprender un colorante o no y se puede usar como imprimación, revestimiento base, revestimiento superior, revestimiento superior de automoción y similar. Para los sustratos revestidos con múltiples revestimientos, uno o más de los revestimientos pueden ser revestimientos como se describen en el presente documento. En ciertas realizaciones, el revestimiento de la presente invención será un revestimiento transparente aplicado sobre la parte superior de uno o más de otros revestimientos.

40

45

Los revestimientos curables por radiación de la presente invención se pueden curar tras la exposición a radiación de alta energía o actínica. Una clase de bombardeo de alta energía incluye electrones energéticos tales como los obtenidos a partir de isótopos tales como estroncio-90, o haces de electrones intensos producidos mediante aceleradores de partículas. El curado mediante haces de electrones es más útil en las aplicaciones en las que se desean tasas muy rápidas y económicas. En algunos sistemas, se pueden usar periodos de curado de menos de aproximadamente un segundo, que es una dosis de radiación total de menos de aproximadamente 0,25 megarads.

50

Una clase de radiación actínica útil de acuerdo con la presente invención es la luz ultravioleta; también son adecuadas otras formas de radiación actínica que se encuentran normalmente en la radiación emitida por el sol o por fuentes artificiales tales como lámparas solares de tipo RS, lámparas de arco de carbono, lámparas de arco de xenón, lámparas de vapor de mercurio, lámparas de haluro de tungsteno, y similares. La radiación ultravioleta puede ser útil de la forma más eficaz si el revestimiento comprende un acelerador de velocidad de fotocurado. Son habituales periodos de curado de 1 segundo a 15 minutos.

55

60

Como se usa en el presente documento, a menos que se especifique expresamente de otro modo, todos los números tales como los que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes se pueden leer como si estuvieran precedidos por la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece expresamente. Además, se pretende que cualquier intervalo numérico que se enumera en el presente documento incluya todos los subintervalos subsumidos en el mismo. El singular incluye plural y viceversa. Por ejemplo, aunque se haga referencia en el presente documento, incluyendo las reivindicaciones, a "un" poliol, "un" ácido/anhidrido policarboxílico, "un" producto de reacción poliol/policarboxílico, "un" ácido hidroxicarboxílico, "un" reticulador, "un" compuesto que tiene "un" resto curable por radiación, y similar, se pueden usar uno o más de cada uno de estos y cualquier otro componente. "Que incluye" significa "que incluye, pero no se limita a". Como se usa en el presente documento, el término "polímero" se refiere a oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros, y el prefijo "poli" se refiere a dos o más.

Ejemplos

15 Los siguientes ejemplos se pretende que ilustren la invención, y no se deberían interpretar como limitantes de la invención en modo alguno.

Ejemplo 1

20 Los poliésteres 1-5 se prepararon como sigue a continuación:

Tabla 1

Ingredientes	Partes en peso					
	<u>Carga n.º 1</u>	1	2	3	4	5
1,3-Propanodiol ¹		23,62	29,79	38,20	43,64	38,77
Glicerol ²		30,81	18,69	9,49	--	--
Xileno		-	5,11	5,32	6,22	5,07
MIBK		4,89	-	-	-	-
Ácido 12-hidroxiesteárico ³			--	--	--	9,65
	<u>Carga n.º 2</u>					
Ácido itacónico ⁴		48,23	46,41	47,23	49,74	46,14
IONOL		0,134	0,12	0,13	0,10	0,09
Ácido butilestannoico		0,195	0,19	0,19	0,20	0,18
Fosfito de trifenilo		0,123	0,03	0,10	0,10	0,09
Índice de ácido		6,6	2,3	2,3	1,49	3,2
Índice de hidroxilo		521	426	349	236,0	195,0
¹ Disponible en el mercado en DuPont-Tate & Lyle, Inc. ² Disponible en el mercado en Cargill, Inc. ³ Marca comercial Cenwax-A disponible en el mercado en Arizona Chemicals. ⁴ Disponible en el mercado en Cargill, Inc.						

25 Se añadió la carga n.º 1 a un matraz de 4 bocas de 5 litros equipado con un aspa de agitación de acero accionada por motor, un puerto de entrada de nitrógeno, un termopar, calentado por una manta controlada por el termopar a través de un dispositivo de control de retroalimentación de temperatura, y equipado para destilación azeotrópica con una trampa de Dean-Stark en la parte superior mediante un condensador refrigerado con agua. Se equipó una columna empaquetada con hélices de cerámica entre el matraz y la trampa de Dean-Stark para proporcionar un control adicional de la velocidad de destilación azeotrópica.

30 Se inició la agitación y un flujo de nitrógeno de 0,2 scft/min, y se añadió la carga n.º 2 para producir una suspensión. A continuación se inició el calentamiento con la temperatura ajustada a 140 °C. Cuando la temperatura interna alcanzó 133 - 135 °C, se comenzó a recoger agua y xileno en la trampa de Dean-Stark. El agua que se recogió en el fondo de la trampa se retiró a intervalos de aproximadamente 10 min, y el ajuste de temperatura se aumentó a intervalos de 5 grados cuando se necesitó mantener un reflujo estable y para recoger aproximadamente 1 gramos de agua por minuto hasta que se alcanza una temperatura de 180 °C. En este punto, no se recogió más agua de la

trampa y el índice de ácido disminuyó. La reacción se dejó enfriar a 100 °C, y a continuación se evaporó el xileno con un vacío de 5 a 9 pulgadas (de 12,7 a 22,86 cm) de mercurio.

Ejemplo 2

5

Se prepararon los uretano-acrilatos 1-4 como sigue a continuación:

Tabla 2

Ingredientes	Carga n.º 1	Partes en peso			
		1	2	3	4
Poliéster		301,0 (poliéster 1)	49,52 (poliéster 2)	55,95 (poliéster 3)	62,58 (poliéster 4)
	Carga n.º 2				
AOI ⁵		374,5	50,41	44	37,36
IONOL		0,5	0,07	0,06	0,6
Índice de ácido		ND	1,3	ND	ND
Índice de hidroxilo		ND	18	22,4	9,9
Peso equivalente de insaturación (g/eq)		ND	199	ND	ND
⁵ Isocianato de acrilolioxietilo - Monómero Versatile, disponible en el mercado en Showa Denko de Japón. ND = no determinado					

10 Se añadió la carga n.º 1, que consistió en los poliésteres correspondientes del Ejemplo 1, a un matraz de 4 bocas de 2 litros equipado con un aspa de agitación de acero accionada por motor, un condensador refrigerado con agua, un termopar, y un tubo de pulverización que suministró una corriente mixta de nitrógeno-aire sobre la superficie de la mezcla de reacción, y una sonda de oxígeno para medir el contenido de oxígeno de la fase gaseosa en el espacio de cabecera. Se inició la agitación y un flujo de nitrógeno-aire de 0,2 scft/min, y el flujo de nitrógeno-aire se ajustó a una concentración de un 5 % vol/vol de oxígeno en el espacio de cabecera.

15 Cuando la concentración de oxígeno fue estable en un 5 %, se añadió la carga n.º 2 gota a gota a una velocidad tal que se mantuviera la temperatura por debajo de 80 °C, tal como de 50 a 70 °C.

20 Cuando se completó la carga n.º 2, la temperatura de reacción final de 70 °C comenzó a descender, lo que indicó que AOI había reaccionado rápidamente mientras se iba añadiendo. Después de 15 minutos, se monitorizó el contenido de NCO mediante IR. La banda a 2267 cm⁻¹ estaba ausente.

El producto se vertió en latas de metal sin revestir.

25 Ejemplos 3, 4, 5

30 Las composiciones de revestimiento curables por radiación de los ejemplos 3, 4, y 5 se prepararon a partir de los ingredientes que se enumeran en la Tabla 3. Se añadió la Carga V al matraz seguido de la Carga I y la Carga II con agitación. A continuación se añadieron la Carga III y IV en orden con agitación. La mezcla se agitó durante el tiempo apropiado para formar una solución transparente. La combinación resultante se filtró dos veces con un filtro de 0,45 µm.

Tabla 3

Carga	Componente	Peso fórmula (g)		
		Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
I	Uretano-acrilato 4 del Ejemplo 2	28,41	--	--
	Uretano-acrilato 3 del Ejemplo 2	--	28,41	--
	Uretano-acrilato 2 del Ejemplo 2	--	--	284,10

II	DARACURE 1173 ⁶	1,38	1,38	13,77
	IRGACURE 184 ⁷	1,02	1,02	1,46
	GENOCURE MBF ⁸	0,17	0,17	1,51
	Benzofenona	0	0	10,20
	TINUVIN 123 ⁹	0	0	0,6
III	Acetato de PM	5,71	5,71	57,10
	Acetato de n-butilo	20,0	20,0	200
	Isobutanol	14,29	14,29	142,9
IV	MODAFLOW 2100 ¹⁰	0	0	1,20
	TEGORad 2100 ¹¹	0,60	0,60	6,0
V	NANOCRYL C150 ¹²	28,41	28,41	284,10
⁶ Fotoiniciador disponible en el mercado en CIBA Specialty Chemicals. ⁷ Fotoiniciador disponible en el mercado en CIBA Specialty Chemicals. ⁸ Fotoiniciador disponible en el mercado en Rahn, Inc. ⁹ Estabilizante de luz de amina impedida disponible en el mercado en CIBA Specialty Chemicals. ¹⁰ Modificador de flujo disponible en el mercado en Cytec Surface Specialties. ¹¹ Modificador de flujo disponible en el mercado en Hanse Chemie, Essen, Alemania . ¹² Sol de organosilicio disponible en el mercado en Hanse Chemie AG, Geest que es una dispersión al 50/50 por ciento en peso de partículas de sílice amorfa que tienen un tamaño medio de partícula principal de aproximadamente 20 nanómetros en triacrilato de trimetilolpropano.				

5 Para revestir muestras con las composiciones anteriores, se limpiaron placas de policarbonato transparente MAKROLON (Bayer AG) con 2-propanol. La solución de revestimiento se aplicó por rotación sobre placas sin imprimación y se curó con una lámpara H con una dosificación UVA de 1 J/cm² y una intensidad de 0,6 W/cm² en aire. Se prepararon muestras con un espesor de película seca final que varió entre 10-20 µm. Las muestras revestidas se evaluaron para adhesión, claridad óptica y resistencia a la abrasión de Taber.

10 Como se demuestra en la Tabla 4, las muestras de policarbonato revestidas con los revestimientos de la presente invención fueron altamente transparentes con baja turbidez inicial con diferentes niveles de contenido biológico. En especial para el ejemplo 5, se consiguió mejor resistencia a la abrasión con un contenido biológico de un 20 %. Estos revestimientos basados en biomasa también proporcionaron buena adhesión y buena resistencia a la abrasión.

Tabla 4

Ensayo	Resultados		
	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Contenido biológico ¹³	29,63	26,49	23,15
Espesor de película (µm)	12,5-13,0	12,5-13,0	12,5
Adhesión ¹⁴	5	5	5
% de turbidez inicial ¹⁵	2,11	0,288	0,41
% de turbidez después de 100 ciclos de abrasión de Taber ¹⁶	11,39	8,18	7,10
% de turbidez después de 300 ciclos de abrasión de Taber	20,39	16,28	8,93
¹³ Contenido biológico: porcentaje del peso de material biológico con respecto al peso total del revestimiento en la película seca. ¹⁴ Adhesión: prueba de cinta adhesiva cuadrangular, Nichiban LP-24. Escala de puntuación 0-5 (sin adhesión - 100 %			

de adhesión después de tirar de la cinta).

¹⁵ El % de turbidez se midió con un espectrofotómetro Hunter Lab.

¹⁶ Abrasión de Taber: equipo de abrasión de Taber 5150, ruedas CS-10, disco de rectificado S-11, 500 gramos de peso. El % de turbidez se midió después de 300 ciclos de Taber. Un % de turbidez < 25 % después de 300 ciclos de Taber es aceptable.

Ejemplos 6, 7, 8

- 5 Se prepararon las composiciones de revestimiento basadas en biomasa estándar de los ejemplos 6, 7, y 8 a partir de los ingredientes que se enumeran en la Tabla 5. La Carga I se añadió a un matraz adecuado y se agitó. A continuación, se añadió la Carga II al matraz seguido de la Carga III y la Carga IV con agitación. La mezcla se agitó durante el tiempo apropiado para formar una solución transparente.

Tabla 5

Carga	Componente	Peso fórmula (g)		
		Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
I	Uretano acrilato 4 del Ejemplo 2	126,21	--	--
	Uretano acrilato 3 del Ejemplo 2	--	80,8	--
	Uretano acrilato 2 del Ejemplo 2	--	--	80,8
	SARTOMER SR399 ¹⁷	32,12	19,40	19,40
	SARTOMER SR454 ¹⁸	40,15	15,40	15,40
II	DARACURE 1173	3,21	1,60	1,60
	IRGACURE 184	3,21	1,60	1,60
	GENOCURE MBF	0	0	0
	Benzofenona	0	0	0
III	Acetato de PM	22,93	11,42	11,42
	Acetato de n-butilo	82,31	40,00	40,00
	Isobutanol	57,37	28,58	28,58
IV	DG57 ¹⁹	2,01	1,20	1,20

¹⁷ Pentaacrilato de dipentaeritritol disponible en el mercado en Sartomer Company, Inc., Exton, PA.

¹⁸ Triacrilato de trimetilolpropano etoxilado disponible en el mercado en Sartomer Company, Inc., Exton, PA.

¹⁹ Modificador de flujo disponible en el mercado en Dow Corning.

- 10 Para revestir muestras con las composiciones anteriores, se limpiaron placas de policarbonato transparente MAKROLON (Bayer AG) con 2-propanol. La solución de revestimiento se aplicó por rotación sobre placas sin imprimación y se curó con una lámpara H con una dosificación UVA de 1 J/cm² y una intensidad de 0,6 W/cm² en aire. Se prepararon muestras con un espesor de película seca final que varió entre 15-18 µm. Las muestras revestidas se evaluaron para adhesión, claridad óptica y resistencia a la abrasión de Taber.

- 15 Como se demuestra en la Tabla 6, las muestras de policarbonato se revistieron con estos revestimientos transparentes UV basados en biomasa. Estos revestimientos con diferentes niveles de contenido biológico en la presente invención fueron altamente transparentes con baja turbidez inicial, y tuvieron una buena adhesión y buena resistencia a la abrasión.

Tabla 6

Ensayo	Resultados		
	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Contenido biológico	42,14	37,67	32,98
Espesor de película (µm)	17,5-20,0	15-17,5	15
Adhesión	5	5	5
Turbidez inicial	0,26	0,12	0,24
% de turbidez después de 100 ciclos de abrasión de Taber	13,42	10,37	10,34
% de turbidez después de 300 ciclos de abrasión de Taber	31,46	22,2	24,33

Ejemplo 9

- 5 Se preparó una composición de revestimiento partir de los ingredientes que se enumeran en la Tabla 7. La Carga I se añadió a un matraz adecuado y se agitó. A continuación, se añadió la Carga II al matraz seguido de la Carga III y la Carga IV con agitación. La mezcla se agitó durante el tiempo apropiado para formar una solución transparente.

Tabla 7

Carga	Componente	Peso fórmula (g)
		Ejemplo 9
I	Uretano acrilato 1 del Ejemplo 2	39,40
	SARTOMER SR399 ²⁰	8,70
	SARTOMER SR454 ²¹	9,70
II	DARACURE 1173	0,80
	IRGACURE 184	0,80
III	Acetato de PM	5,71
	Acetato de n-butilo	20,00
	Isobutanol	14,29
IV	DG57 ²²	0,60
	VERSAFLOW 102 ²³	0,05

²⁰ Pentaacrilato de dipentaeritritol disponible en el mercado en Sartomer Company, Inc., Exton, PA.
²¹ Triacrilato de trimetilolpropano etoxilado disponible en el mercado en Sartomer Company, Inc., Exton, PA.
²² Modificador de flujo disponible en el mercado en Dow Corning.
²³ Modificador de flujo disponible en el mercado en Shamrock Technologies.

- 10 Para revestir muestras con la composición anterior, se limpiaron placas de policarbonato transparente MAKROLON (Bayer AG) con 2-propanol. La solución de revestimiento se aplicó por rotación sobre placas sin imprimación y se curó con una lámpara H con una dosificación UVA de 1 J/cm² y una intensidad de 0,6 W/cm² en aire. Se prepararon muestras con un espesor de película seca final que varió entre 15-18 µm. Las muestras revestidas se evaluaron para adhesión, claridad óptica y resistencia a la abrasión de Taber.
- 15 Como se demuestra en la Tabla 8, las muestras de policarbonato revestidas con la composición del Ejemplo 9 (que no incluyeron ninguna partícula resistente a la abrasión), proporcionaron un revestimiento curado que exhibió unas propiedades de claridad inicial y de resistencia a la abrasión comparables a una composición curable por radiación comercial que comprende tales partículas.

Tabla 8

<u>Ensayo</u>	<u>Resultados</u>	
	Ejemplo 9	Control comercial ²⁴
Contenido biológico	42,14	0
Espesor de película (µm)	15-20	15-20
Adhesión	3	5
Turbidez inicial	0,84	0,17
% de turbidez después de 100 ciclos de abrasión de Taber	8,58	10,07
% de turbidez después de 300 ciclos de abrasión de Taber	16,40	16,04

²⁴ Fórmula curable por radiación comercial que contiene partículas resistentes a la abrasión, disponible en PPG Industries, Inc.

5 Considerando que se han descrito anteriormente realizaciones particulares de la presente invención con fines ilustrativos, será evidente para los expertos en la materia que se pueden realizar numerosas variaciones en los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención como se define en las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento líquida curable por radiación, que comprende:

5 i) un oligómero de poliéster uretano insaturado que es el producto de reacción de reactivos que comprenden:

- (a) un poliol;
- (b) un ácido/anhídrido policarboxílico; y
- (c) un isocianato de acrilóilo;

10 ii) un (met)acrilato altamente funcional seleccionado entre monómeros, oligómeros, y/o polímeros que comprenden cuatro o más grupos (met)acrilato por molécula.

15 2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el isocianato de acrilóilo comprende isocianato de acrilóiloxietilo.

20 3. La composición de revestimiento de cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente, en la que un (met)acrilato altamente funcional comprende (met)acrilato tetrafuncional, (met)acrilato pentafuncional y/o (met)acrilato hexafuncional.

4. La composición de revestimiento de cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente, que comprende:

- (a) de un 30 a un 80 por ciento en peso del oligómero de poliéster uretano insaturado; y
- (b) de un 10 a un 40 por ciento en peso de (met)acrilato altamente funcional,

en la que los porcentajes en peso se basan en el peso total de sólidos de la composición.

30 5. La composición de revestimiento de cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente, que comprende además un fotoiniciador.

6. La composición de revestimiento de cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente, en la que uno o más de los reactivos del producto de reacción pueden comprender material obtenido a partir de biomasa.

35 7. La composición de revestimiento de la reivindicación 6, en la que el producto de reacción contiene un 50 por ciento en peso o más de material de biomasa basado en el peso total de sólidos.

8. Sustrato revestido al menos en parte con la composición de revestimiento de cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente.

40 9. El uso de una composición de revestimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-7 para la preparación de revestimientos altamente resistentes a la abrasión sin la presencia de partículas resistentes a la abrasión.