

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 600**

51 Int. Cl.:

**C09D 175/04** (2006.01)  
**C09D 133/06** (2006.01)  
**C09D 5/02** (2006.01)  
**C08G 18/00** (2006.01)  
**C08L 29/02** (2006.01)  
**C08L 33/06** (2006.01)  
**C08L 75/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2007 PCT/KR2007/000245**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.07.2007 WO07081186**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2007 E 07700970 (2)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 1971655**

54 Título: **Emulsión acuosa curable por radiación UV, preparación de la misma y composición de revestimiento sin disolvente que comprende la misma**

30 Prioridad:

**13.01.2006 KR 20060003743**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.06.2019**

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.  
(100.0%)  
Velperweg 76  
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**KIM, DONG SOO;  
JEONG, TAE YUN;  
HONG, SU DONG y  
OH, JUNG HYUN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 715 600 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**

Emulsión acuosa curable por radiación UV, preparación de la misma y composición de revestimiento sin disolvente que comprende la misma

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una emulsión acuosa curable por radiación UV, a un método para preparar la misma y a una composición de revestimiento sin disolvente que comprende la misma.

Técnica anterior

10 Se han desarrollado diversas composiciones de revestimiento acuosas curables por radiación UV para plásticos que no contienen un disolvente orgánico medioambientalmente nocivo. Por ejemplo, la Patente Alemana Nº 2936039 divulga una composición de revestimiento que comprende un acrilato de uretano dispersable en agua preparada usando una sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo de ácido aminosulfónico. Sin embargo, este método proporciona una película de revestimiento que tiene escasa resistencia al agua debido al ion de metal alcalino presente sobre la superficie de la película.

15 La Patente de EE. UU. Nº 4.287.039 divulga un método para dispersar un acrilato de poliesteruretano usando un dispersante. Sin embargo, la película producida mediante este método de dispersión muestra resistencia al agua, dureza y brillo escasos debido a la presencia de humedad sobre la película.

20 Las Patentes de EE. UU. Nº 5.135.963, 6.011.078, 6.207.744, 6.335.397, 6.436.540 y 6.538.046 divulgan dispersiones de revestimiento acuosas de poliuretano curables. Las dispersiones de revestimiento acuosas de poliuretano curables por radiación UV divulgadas en esas patentes se obtienen al usar oligómeros que tienen pesos moleculares mayores para asegurar la estabilidad de la dispersión en agua, pero las películas obtenidas al usar estas dispersiones tienen densidades de reticulación inferiores, que no cumplen los requisitos de los revestimientos de plásticos.

25 El documento JP 11 209448 A describe un revestimiento con excelente adherencia, resistencia a las manchas de rotulador y resistencia al agua obtenido al mezclar un acrilato de uretano polifuncional neutralizado con un aminocompuesto que tiene un grupo oxialquileo y un grupo carboxilo, con un iniciador de la fotopolimerización y agua. El acrilato de uretano polifuncional es preferiblemente dispersable en agua y tiene grupos insaturados en ambos extremos.

30 El documento WO 02/34808 A1 divulga una composición de revestimiento al agua fotoactivable que comprende una dispersión de poliuretano con funcionalidad (met)acrilato y un iniciador UV. El poliuretano con funcionalidad (met)acrilato se puede obtener mediante la reacción de: a) al menos un poliisocianato orgánico, b) opcionalmente, al menos un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos reactivos con isocianato y que tiene un peso molecular medio en número en el intervalo de 400 a 6.000, c) al menos un compuesto reactivo con isocianato y/o con funcionalidad isocianato que soporta grupos dispersantes no iónicos, d) al menos un compuesto con funcionalidad (met)acrilato reactivo con isocianato, e) opcionalmente, al menos un extendedor de cadena que contiene hidrógeno activo, y f) opcionalmente, al menos un compuesto que contiene hidrógeno activo que soporta grupos iónicos. La composición de revestimiento al agua es especialmente adecuada para la aplicación como una capa transparente.

40 El documento WO 2006/138557 A2 describe una dispersión de poliuretano que incluye del 10 al 60 por ciento en peso de un polioliol polimérico, del 5 al 40 por ciento en peso de al menos un compuesto que contiene tanto grupos reactivos con isocianato como grupos met(acrilato), en donde dicho compuesto comprende del 1 al 30 por ciento en peso de al menos un acrilato de hidroxialquilo, del 1 al 15 por ciento en peso de al menos un compuesto que comprende tanto grupos reactivos con isocianato como grupos carboxilo y del 10 al 50 por ciento en peso de al menos un grupo con funcionalidad isocianato.

Divulgación de la invención

45 Problema técnico

Según esto, un objetivo principal de la presente invención es proporcionar una composición de revestimiento acuosa curable por radiación UV que tenga buena aceptabilidad medioambiental y propiedades de las películas de revestimiento de plásticos satisfactorias comparables a las de una composición de revestimiento curable por radiación UV a base de aceite.

50 Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una emulsión acuosa curable por radiación UV que comprende:

5 (a) un producto de reacción de uretano del 1 al 10% en peso de un poliol de policarbonato o un poliol de poliéster, del 1 al 10% en peso de un compuesto de isocianato, del 0,1 al 5% en peso de un ácido carboxílico reactivo, del 1 al 10% en peso de un oligómero acrílico curable por radiación UV que tiene de 2 a 9 grupos acrilato funcionales, en donde el oligómero acrílico curable por radiación UV se selecciona del grupo que consiste en acrilato de uretano, acrilato de poliuretano, acrilato de éster, acrilato de poliéster y una mezcla de los mismos, y en donde el oligómero acrílico curable por radiación UV es una mezcla de un oligómero que tiene 4 o más grupos acrilato funcionales y un oligómero que tiene 3 o menos grupos acrilato funcionales, y del 5 al 20% en peso de un monómero acrílico curable por radiación UV seleccionado del grupo que consiste en triacrilato de trimetilpropano (TMPTA), diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA), 1,6-diacrilato de hexametilendiol (HDDA), 1,4-diacrilato de butanodiol (1,4-BDDA), 1,3-diacrilato de isobutanodiol, acrilato de isobornilo (IBOA) y una mezcla de los mismos; y

10 (b) del 0,1 al 20% en peso de un acrilato reactivo con uretano, del 0,01 al 1% en peso de un inhibidor de la polimerización radicalica y del 55 al 75% en peso de agua, basado en el peso total de la emulsión acuosa curable por radiación UV.

15 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar una emulsión acuosa curable por radiación UV que comprende:

20 (a) someter una mezcla del 1 al 10% en peso de un poliol de policarbonato o poliol de poliéster, del 1 al 10% en peso de un compuesto de isocianato, del 0,1 al 5% en peso de un ácido carboxílico reactivo, del 1 al 10% en peso de un oligómero acrílico curable por radiación UV que tiene de 2 a 9 grupos acrilato funcionales, en donde el oligómero acrílico curable por radiación UV se selecciona del grupo que consiste en acrilato de uretano, acrilato de poliuretano, acrilato de éster, acrilato de poliéster y una mezcla de los mismos, y en donde el oligómero acrílico curable por radiación UV es una mezcla de un oligómero que tiene 4 o más grupos acrilato funcionales y un oligómero que tiene 3 o menos grupos acrilato funcionales, y del 5 al 20% en peso de un monómero acrílico curable por radiación UV seleccionado del grupo que consiste en triacrilato de trimetilpropano (TMPTA), diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA), 1,6-diacrilato de hexametilendiol (HDDA), 1,4-diacrilato de butanodiol (1,4-BDDA), 1,3-diacrilato de isobutanodiol, acrilato de isobornilo (IBOA) y una mezcla de los mismos, basado en el peso total de la emulsión acuosa curable por radiación UV, a una reacción de uretano en presencia de un catalizador metálico o un compuesto de amina;

25 (b) añadir del 0,1 al 20% en peso de un acrilato reactivo con uretano y del 0,01 al 1% en peso de un inhibidor de la polimerización radicalica al producto de reacción de uretano obtenido en la etapa (a); y

30 (c) neutralizar la mezcla obtenida en la etapa (b) con un compuesto básico y añadir gota a gota a la misma del 55 al 75% en peso de agua.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de revestimiento acuosa curable por radiación UV sin disolvente que comprende (A) del 90 al 99% en peso de la emulsión acuosa curable por radiación UV de la invención y (B) del 1 al 10% en peso de un fotoiniciador, basado en el peso total de la composición.

35 Modo para la invención

<Emulsión acuosa curable por radiación UV>

40 La emulsión acuosa curable por radiación UV de la invención se deriva al someter una mezcla del 1 al 10% en peso de un poliol de policarbonato o poliol de poliéster, del 1 al 10% en peso de un compuesto de isocianato, del 0,1 al 5% en peso de un ácido carboxílico reactivo, del 1 al 10% en peso de un oligómero acrílico curable por radiación UV que tiene de 2 a 9 grupos acrilato funcionales, en donde el oligómero acrílico curable por radiación UV se selecciona del grupo que consiste en acrilato de uretano, acrilato de poliuretano, acrilato de éster, acrilato de poliéster y una mezcla de los mismos, y en donde el oligómero acrílico curable por radiación UV es una mezcla de un oligómero que tiene 4 o más grupos acrilato funcionales y un oligómero que tiene 3 o menos grupos acrilato funcionales, del 5 al 20% en peso de un monómero acrílico curable por radiación UV seleccionado del grupo que consiste en triacrilato de trimetilpropano (TMPTA), diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA), 1,6-diacrilato de hexametilendiol (HDDA), 1,4-diacrilato de butanodiol (1,4-BDDA), 1,3-diacrilato de isobutanodiol, acrilato de isobornilo (IBOA) y una mezcla de los mismos, del 0,1 al 20% en peso de un acrilato reactivo con uretano y del 0,01 al 1% en peso de un inhibidor de la polimerización radicalica a una reacción de uretano, basado en el peso total de la emulsión acuosa curable por radiación UV, en presencia de un catalizador metálico o un compuesto de amina;

50 El método para preparar la emulsión acuosa curable por radiación UV según la presente invención se describe con detalle como sigue:

<Etapa (a)>

La reacción se lleva a cabo hasta que el contenido del isocianato (% NCO) medido mediante el método de valoración por neutralización es del 2 al 5% en peso basado en el producto.

55 i) Poliol de policarbonato o poliol de poliéster

Ejemplos representativos del polioli de policarbonato usado en la presente invención incluyen PCDL T4692 o PCDL T5651 (Asahi Kasei Co.).

5 El polioli de poliéster puede incluir un dioli de poliéster que tiene 2 grupos funcionales, que se puede obtener convencionalmente al mezclar una cantidad excesiva de un dioli con un ácido dicarboxílico a una temperatura ambiente y someter la mezcla resultante a una reacción de condensación de éster en presencia de un catalizador metálico a del 150 al 215°C, preferiblemente aproximadamente 210°C, durante aproximadamente 24 horas, hasta que el índice de acidez del producto según se mide usando el método de valoración por neutralización se hace 0,5 mg de KOH/g o menor. El dioli se puede usar en una cantidad del 1,2 al 1,7 eq. basado en 1 eq. del ácido dicarboxílico.

10 Ejemplos representativos del dioli usado en la fabricación del dioli de poliéster incluyen glicoles que tienen de 2 a 15 átomos de carbono tales como neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol y tripropilenglicol, y preferiblemente neopentilglicol. Ejemplos representativos del ácido dicarboxílico incluyen ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido isoftálico, anhídrido ftálico, ácido crotónico, ácido atacónico y un éster monoalquílico de los mismos, y  
15 preferiblemente ácido adípico o ácido isoftálico.

El polioli de policarbonato y el polioli de poliéster tienen preferiblemente un peso molecular medio en número de 1.000 a 3.000 g/mol y un índice de OH determinado mediante revaloración del 50 al 200 mg de KOH/g.

El polioli de policarbonato o el polioli de poliéster se usa en una cantidad del 1 al 10%, preferiblemente del 4 al 8% en peso basado en el peso total de la emulsión acuosa curable por radiación UV.

20 ii) Compuesto de isocianato

El compuesto de isocianato usado en la presente invención es preferiblemente un isocianato alifático o aromático que tiene dos o más grupos isocianato funcionales, y ejemplos representativos del mismo incluyen 1,6-diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, 1,4-diisocianato de ciclohexilo, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno y diisocianato de tetrametilxileno.

25 El compuesto de isocianato se usa en una cantidad del 1 al 10%, preferiblemente del 3 al 7% en peso basado en el peso total de la emulsión acuosa curable por radiación UV. Cuando la cantidad del compuesto de isocianato es mayor del 10% en peso, la película de revestimiento curada se vuelve frágil debido a una densidad de reticulación excesivamente alta y sufre generación de grietas por calor o impacto y, cuando es menor del 1% en peso, las propiedades mecánicas de la película de revestimiento se vuelven pobres.

30 iii) Ácido carboxílico reactivo

Ejemplos representativos del ácido carboxílico reactivo para introducir el grupo hidrófilo en el acrilato de poliuretano incluyen ácido dimetilolpropanoico (DMPA), ácido dimetilolbutanoico (DMBA) y similares, y el DMBA se prefiere a fin de mantener la viscosidad baja durante la reacción.

35 El ácido carboxílico reactivo se usa en una cantidad del 0,1 al 5%, preferiblemente del 0,5 al 2% en peso basado en el peso total de la emulsión acuosa curable por radiación UV. Cuando la cantidad del ácido carboxílico reactivo es mayor del 5% en peso, la solubilidad en agua se incrementa dando como resultado el aumento en la viscosidad de una emulsión y, cuando es menor del 0,1% en peso, no se puede formar una emulsión o la estabilidad al almacenamiento se deteriora.

iv) Oligómero acrílico curable por radiación UV

40 A fin de obtener propiedades satisfactorias de la película de revestimiento de plástico comparables a las de la composición anterior de revestimiento curable por radiación UV a base de aceite, se añade y se dispersa un oligómero acrílico curable por radiación UV.

45 El oligómero acrílico curable por radiación UV usado en la presente invención se selecciona del grupo que consiste en acrilato de uretano, acrilato de poliuretano, acrilato de éster, acrilato de poliéster y una mezcla de los mismos, que tienen de 2 a 9 grupos acrilato funcionales. Materiales disponibles comercialmente incluyen, por ejemplo, EB-1290, EB-830 (disponibles comercialmente de SK-UCB, Corea) que tienen 6 grupos acrilato funcionales y EB-4883, EB-9260, EB-9384 (disponibles comercialmente de SK-UCB, Corea) que tienen 3 grupos acrilato funcionales. El oligómero se usa en una cantidad que varía del 1 al 10% en peso, preferiblemente del 6 al 9% en peso basado en el peso total de la emulsión acuosa curable por radiación UV.

50 Según la presente invención, las propiedades de la emulsión se controlan al mezclar un oligómero altamente funcional que tiene 4 o más grupos acrilato funcionales y un oligómero poco funcional que tiene 3 o menos grupos acrilato funcionales. La relación en peso del oligómero poco funcional : el oligómero altamente funcional puede variar de 1:0,5 a 1:3. Cuando la relación del oligómero altamente funcional supera el límite superior, la película de revestimiento curada se vuelve frágil debido a una densidad de reticulación excesivamente alta y sufre generación

de grietas por calor o impacto y, cuando es menor que el límite inferior, las propiedades químicas y mecánicas de la película de revestimiento se vuelven pobres.

v) Monómero acrílico curable por radiación UV

5 El monómero acrílico curable por radiación UV usado en la presente invención actúa como un diluyente reactivo en lugar de un disolvente orgánico para controlar la velocidad de curado y mejorar la adherencia, así como para controlar la viscosidad del reaccionante.

10 El monómero acrílico curable por radiación UV no tiene grupo hidroxilo y por tanto no es reactivo. Ejemplos adecuados del mismo incluyen un éster de ácido acrílico de un alcohol polihidroxilado alifático o un derivado alcoxlado del mismo. Según la presente invención, el monómero acrílico curable por radiación UV se selecciona de un grupo que consiste en triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA), 1,6-diacrilato de hexametilendiol (HDDA), 1,4-diacrilato de butanodiol (1,4-BDDA), 1,3-diacrilato de isobutanodiol, acrilato de isobonilo (IBOA) y una mezcla de los mismos.

15 El monómero se usa en una cantidad que varía del 5 al 20% en peso, preferiblemente del 12 al 16% en peso basado en el peso total de la emulsión acuosa curable por radiación UV. Cuando la cantidad es mayor del 20% en peso, la velocidad de curado se vuelve baja y las propiedades mecánicas y químicas de la película de revestimiento se vuelven pobres y, cuando es menor del 5% en peso, la viscosidad de la reacción se vuelve superior mientras que la emulsión curable por radiación UV se vuelve inestable.

En la presente invención, el monómero acrílico curable por radiación UV se puede emplear en una cantidad que varía del 50 al 500% en peso, basado en el oligómero acrílico curable por radiación UV.

20 vi) Catalizador

La reacción para preparar la emulsión acuosa curable por radiación UV se puede acelerar en presencia de un catalizador metálico o un compuesto de amina. Ejemplos representativos del catalizador metálico usado en la reacción incluyen un compuesto basado en estaño tal como dilaurato de dibutilestaño y un compuesto de amina tal como DBU (1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno) y similares, y el catalizador se puede usar en una cantidad catalíticamente eficaz.

<Etapa (b)>

En la etapa (b), la reacción se lleva a cabo a de 70 a 90 hasta que el pico de isocianato en  $2.260\text{ cm}^{-1}$  en un espectro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) desaparece completamente.

vii) Acrilato reactivo con uretano

30 El acrilato reactivo con uretano usado en la presente invención tiene preferiblemente uno o más grupos hidroxilo y de 1 a 6 grupos acrilato funcionales por molécula. Ejemplos representativos del acrilato reactivo con uretano usado en la presente invención incluyen acrilato de 2-hidroxietilo (2-HEA), acrilato de 2-hidroxipropilo (2-HPA), acrilato de caprolactona (Tone M-100, disponible comercialmente de U.C.C), una mezcla de triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol, una mezcla de pentaacrilato de dipentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol y similares. Se prefieren una mezcla de triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol y una mezcla de pentaacrilato de dipentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol. En cada mezcla, el contenido de triacrilato de pentaeritritol o tetraacrilato de dipentaeritritol varía preferiblemente del 50 al 60% en peso.

El acrilato reactivo con uretano se usa en una cantidad que varía del 0,1 al 20% en peso, preferiblemente del 1 al 10% en peso, basado en el peso total de la emulsión acuosa curable por radiación UV.

40 viii) Inhibidor de la polimerización radicalica

Ejemplos representativos del inhibidor de la polimerización radicalica usado en la presente invención incluyen hidroquinona, p-metoxifenol, nitrobenzeno, BHT (2,6-di-tetra-butil-4-metilfenol) y similares.

El inhibidor de la polimerización radicalica se usa en una cantidad que varía del 0,01 al 1% en peso, preferiblemente del 0,1 al 5% en peso basado en el peso total de la emulsión acuosa curable por radiación UV.

45 <Etapa (c)>

A fin de mejorar la estabilidad de la dispersión acuosa, los grupos carboxilo en el producto de reacción con uretano obtenido en la etapa (b) se pueden neutralizar en parte o totalmente usando un compuesto básico, y se añade agua gota a gota a esto en una cantidad del 55 al 75% en peso, basado en el peso total de la emulsión acuosa curable por radiación UV, para obtener una emulsión acuosa que tiene un contenido de sólidos del 25 al 45% en peso.

50 Ejemplos representativos del compuesto básico incluyen bases orgánicas o inorgánicas, por ejemplo un hidróxido, óxido, carbonato o hidrogenocarbonato de metal alcalino o alcalinotérreo, y amoníaco o una amina primaria,

secundaria o terciaria y similares, preferiblemente hidróxido sódico o una amina terciaria tal como trietilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina o dietiletanolamina. El compuesto básico usado en la reacción puede estar en el intervalo del 0,8 al 1 eq. basado en el ácido carboxílico usado.

<Composición de revestimiento acuosa curable por radiación UV>

- 5 La composición de revestimiento acuosa curable por radiación UV de la invención comprende (A) del 90 al 99% en peso de una emulsión acuosa curable por radiación UV preparada según el método de la invención y (B) del 1 al 10% en peso de un fotoiniciador, basado en el peso total de la composición

10 Ejemplos representativos del fotoiniciador que funciona para generar radicales mediante irradiación UV para iniciar la reticulación de hidrocarburos insaturados incluyen 1-hidroxil-ciclohexil-fenil-cetona (IRG ACURE 184; disponible comercialmente de Ciba Specialty Chemicals), óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfina (IRGACURE 819; disponible comercialmente de Ciba Specialty Chemicals), 2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfina (TPO), 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propano (DAROCUR 1173; disponible comercialmente de CIBA-GEIGY), IRGACURE 500, benzofenona (BP) y una mezcla de los mismos, y se usa en una cantidad que varía del 1 al 10% en peso, preferiblemente del 2 al 6% en peso basado en el peso total de la composición.

- 15 A fin de mejorar las características de deslizamiento y brillo de la película de revestimiento, la composición de revestimiento de la invención puede comprender además un agente nivelador en una cantidad que varía del 0,1 al 5% en peso basado en el peso total de la composición, siendo el agente nivelador cualquiera de los materiales convencionales usados en la composición de revestimiento, preferiblemente TEGO RAD 2200N (disponible comercialmente de Tego chemie Co.), BYK- 333, BYK-347, BYK-348 (disponibles comercialmente de BYK chemie Co.), y una mezcla de los mismos.

20 Además, a fin de mejorar la propiedad de la película de revestimiento, la composición de revestimiento de la invención puede comprender además aditivos tales como XP-1045, XP-0596 y XP-0746 (compuesto que contiene nanosílice) (disponibles comercialmente de Hanse chemie Co.) en una cantidad que varía del 0,1 al 2% en peso basado en el peso total de la composición.

- 25 < Película de revestimiento >

Según la presente invención, la película de revestimiento se puede preparar al revestir por pulverización, revestir por inmersión, revestir por flujo o revestir giratoriamente la composición de revestimiento de la invención sobre la superficie de un sustrato para formar una película curable por radiación UV sobre la misma, secar la capa de revestimiento a temperatura ambiente y curar la capa secada por medio de irradiación UV.

- 30 La película de revestimiento de la invención puede tener un grosor que varía de 20 a 50  $\mu\text{m}$ , y tener propiedades mejoradas en cuanto a la adherencia, la dureza del lápiz, el brillo y la resistencia a la humedad, química, a la abrasión y a los ácidos.

35 Según se describe anteriormente, la composición de revestimiento curable por radiación UV de la invención que comprende la emulsión acuosa curable por radiación UV de la invención que no tiene disolvente orgánico es capaz de proporcionar una película de revestimiento que tiene buena aceptabilidad medioambiental y propiedades satisfactorias comparables a las de la composición previa de revestimiento curable por radiación UV a base de aceite. Según esto, es útil como productos de revestimiento acuosos para plástico ecológicos.

Los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos se dan con propósitos de ilustración solamente y no pretenden limitar el alcance de la invención.

- 40 <Preparación de diol de poliéster>

#### Ejemplo de preparación 1

45 Se añadieron 535 g de neopentilglicol, 665 g de ácido adípico y 0,3 g de óxido de dibutilestaño a un matraz de fondo redondo de 4 bocas, y la temperatura se elevó hasta 150 bajo una atmósfera de nitrógeno. Después de que se iniciara la reacción de condensación, la temperatura se mantuvo a 150°C durante 1 hora, a continuación la temperatura de reacción se elevó hasta 210°C a una velocidad de 5°C/min y, a 210°C, se añadieron a esto 300 g de tolueno. La mezcla resultante se sometió a una destilación azeotrópica hasta que el índice de acidez del producto de reacción se volvía 0,5 mg de KOH/g o menos. Después de la terminación de la reacción, el tolueno residual, el agua y las materias primas sin reaccionar se retiraron a 180°C bajo vacío para obtener un diol de poliéster que tenía un peso molecular medio en número de aproximadamente 1.000 g/ mol calculado a partir del valor del grupo hidroxilo.

- 50 **Ejemplo de preparación 2**

Se repitió el procedimiento del Ejemplo de preparación 1 excepto por que se usaron 550 g de neopentilglicol y una combinación de 370 g de ácido adípico y 280 g de ácido isoftálico como el componente de ácido dicarboxílico, para obtener un diol de poliéster que tenía un peso molecular medio en número de 2.000 g/mol.

<Preparación de emulsión acuosa curable por radiación UV>

### Ejemplo de preparación 3

Se añadieron a un matraz de fondo redondo de 4 bocas mientras se agitaba 27 g y 53 g de los dioles de poliéster obtenidos en el Ejemplo de preparación 1 y 2, respectivamente, 18 g de ácido dimetilolbutilico (DMBA) como un ácido carboxílico reactivo con uretano, 64 g de diisocianato de isoforona (IPDI), 80 g de EB-1290 (SK-UCB) como un oligómero acrílico curable por radiación UV, 70 g de triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) y 60 g de diacrilato de hexametileno (HDDA) como un monómero curable por radiación UV. A continuación, se añadieron a esto 0,1 g de p-metoxifenol (HQ-MME) como un inhibidor de la polimerización radicalica y 0,1 g de dilaurilato de dibutilestano (DBTDL) como un catalizador de reacción, y la mezcla resultante se agitó a 85°C. Cuando el contenido de isocianato (% de NCO) alcanzaba 2,2%, se añadieron sucesivamente 17 g de acrilato de 2-hidroxietilo (2-HEA) como un acrilato reactivo con uretano y 0,1 g de DBTDL como un catalizador y la mezcla resultante se hizo reaccionar a 85°C hasta que el pico de isocianato en una exploración de FT-IR desaparecía. La mezcla de reacción se enfrió hasta 50°C y se añadieron gota a gota a la misma a lo largo de 10 minutos 11 g de trietilamina (TEA), y a continuación la mezcla resultante se mantuvo a la misma temperatura durante 1 hora para neutralizar la mezcla. Se añadieron a la misma con agitación vigorosa 600 g de agua destilada para obtener una emulsión acuosa curable por radiación UV que contenía un agente dispersante de acrilato de poliuretano que tenía 2 grupos acrilato funcionales.

### Ejemplo de preparación 4

Se repitió el procedimiento del Ejemplo de preparación 3 excepto por que se usaron 40 g de EB-1290 y 40 g de EB-9260 (SK-UCB) en lugar de 80 g de EB-1290, y 80 g de TMPTA y 50 g de HDDA en lugar de 70 g de TMPTA y 60 g de HDDA como el componente de monómero curable por radiación UV, para obtener una emulsión acuosa curable por radiación UV que contenía un agente dispersante de acrilato de poliuretano que tenía 2 grupos funcionales.

### Ejemplo de preparación 5

Se repitió el procedimiento del Ejemplo de preparación 3 excepto por que se usaron 40 g de EB-1290 y 40 g de EB-9260 en lugar de 80 g de EB-1290, y 70 g de TMPTA, 40 g de HDDA y 35 g de acrilato de isobornilo (IBOA) en lugar de 70 g de TMPTA y 60 g de HDDA, para obtener una emulsión acuosa curable por radiación UV que contenía un agente dispersante de acrilato de poliuretano que tenía 2 grupos funcionales.

### Ejemplo de preparación 6

Se repitió el procedimiento del Ejemplo de preparación 3 excepto por que se usaron 19 g y 38 g de dioles de poliéster obtenidos en el Ejemplo de preparación 1 y 2, respectivamente, 46 g de IPDI, 60 g de TMPTA y 70 g de HDDA como el componente de monómero curable por radiación UV, 66 g de una mezcla (relación molar 1/1) de triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol como el componente de acrilato reactivo con uretano, y 8 g de TEA, para obtener una emulsión acuosa curable por radiación UV que contenía un agente dispersante de acrilato de poliuretano que tenía 6 grupos funcionales.

### Ejemplo de preparación 7

Se repitió el procedimiento del Ejemplo de preparación 6 excepto por que se usaron 40 g de EB-1290 y 40 g de EB-9260 como el oligómero curable por radiación UV, y 60 g de TMPTA y 60 g de HDDA como el componente de monómero curable por radiación UV, para obtener una emulsión acuosa curable por radiación UV que contenía un agente dispersante de acrilato de poliuretano que tenía 6 grupos funcionales.

### Ejemplo de preparación 8

Se repitió el procedimiento del Ejemplo de preparación 6 excepto por que se usaron 30 g de EB-1290 y 30 g de EB-9260 como el oligómero curable por radiación UV, y 60 g de TMPTA, 50 g de HDDA y 50 g de IBOA como el monómero curable por radiación UV, para obtener una emulsión acuosa curable por radiación UV que contenía un agente dispersante de acrilato de poliuretano que tenía 6 grupos funcionales

### Ejemplo de preparación 9

Se repitió el procedimiento del Ejemplo de preparación 6 excepto por que se usaron 15 g y 31 g de dioles de poliéster obtenidos en el Ejemplo de preparación 1 y 2, respectivamente, 10 g de ácido dimetilolbutilico (DMBA), 37 g de IPDI, y 90 g de una mezcla de pentaacrilato de dipentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol como el componente de acrilato reactivo con uretano para obtener una emulsión acuosa curable por radiación UV que contenía un agente dispersante de acrilato de poliuretano que tenía 10 grupos funcionales.

### Ejemplo de preparación 10

Se repitió el procedimiento del Ejemplo de preparación 9 excepto por que se usaron 30 g de EB-1290 y 40 g de EB-9260 como el oligómero curable por radiación UV, y 60 g de TMPTA y 70 g de HDDA como el monómero curable por

radiación UV, para obtener una emulsión acuosa curable por radiación UV que contenía un agente dispersante de acrilato de poliuretano que tenía 10 grupos funcionales.

#### **Ejemplo de preparación 11**

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo de preparación 9 excepto por que se usaron 30 g de EB-1290 y 40 g de EB-9260 como el oligómero curable por radiación UV, y 50 g de TMPTA, 50 g de HDDA y 50 g de IBOA como el monómero curable por radiación UV, para obtener una emulsión acuosa curable por radiación UV que contenía un agente dispersante de acrilato de poliuretano que tenía 10 grupos funcionales.

< Preparación de composición de revestimiento acuosa curable por radiación UV >

#### **Ejemplos 1 a 9**

10 Se mezclaron 95 g de la emulsión acuosa curable por radiación UV obtenida en el Ejemplo de preparación 3, 3% en peso de DAROCUR 1173 (CIBA-GEIGY) como un fotoiniciador y 1,4% en peso de BYK-333 y 0,6% en peso de BYK-347 (BYK chemie) como un agente nivelador y la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos para obtener una composición de revestimiento curable por radiación UV sin disolvente (Ejemplo 1).

15 Se repitió un procedimiento similar usando cada una de las emulsiones acuosas curables por radiación UV obtenidas en los Ejemplos de preparación 4 a 11, para obtener ocho composiciones de revestimiento curables por radiación UV sin disolvente (Ejemplos 2-9).

#### **Ejemplo comparativo 1**

20 Según la composición de una composición de revestimiento curable por radiación UV convencional, se añadieron 15% en peso de EB 1290, 11% de EB 9260, 6% en peso de triacrilato de trimetilolpropano y 7% en peso de diacrilato de metilendiol a una mezcla de 30% en peso de tolueno, 15% en peso de metil-isobutil-cetona, 5% en peso de acetato de etilo y 5% en peso de etil cellosolve mientras se agitaba. A continuación, se añadieron a esto 5% en peso de DAROCUR 1173 como un fotoiniciador y 1% en peso de BYK-333 (BYK chemie) como un agente nivelador, y la mezcla resultante se agitó durante 30 min para obtener una composición de revestimiento curable por radiación UV (contenido de materias no volátiles, 45%).

25 <Preparación de películas de revestimiento>

#### **Ejemplos 10 a 18**

30 Cada una de las composiciones de revestimiento curables por radiación UV obtenidas en los Ejemplos 1 a 9 se revistió sobre un sustrato de policarbonato revestido con un UVP-9500SI(S) (SSCP Co., Ltd) mediante revestimiento por pulverización, el revestimiento resultante se secó a 60°C durante 5 min, y se curó dos veces a una velocidad lineal de 10/min bajo una intensidad de luz de 380 mJ/cm<sup>2</sup> con una Fusion Lamp (Fusion System Co.), para obtener un total de nueve películas de revestimiento.

#### **Ejemplo comparativo 2**

35 Se repitió el procedimiento de los Ejemplos 10 a 18 excepto por que se usó la composición de revestimiento curable por radiación UV obtenida en el Ejemplo comparativo 1 y se secó a 60°C durante 1 o 2 min para retirar el disolvente orgánico para obtener una película de revestimiento.

<Ensayo de propiedades de las películas>

Las características físicas y químicas de las películas de revestimiento obtenidas en los Ejemplos 10 a 18 y el Ejemplo comparativo 2 se evaluaron según los siguientes métodos.

(1) Propiedad de adherencia: ASTM D3359-87

40 Una película de revestimiento se cortó en un patrón a cuadros a intervalos de 1 mm para formar 100 cuadrados de 1 mm x 1 mm. Una cinta para pruebas de adhesivos se unió firmemente al patrón formado y se retiró con un movimiento de despegue brusco, que se repitió tres veces. El estado del patrón se examinó y los resultados se evaluaron según los siguientes criterios:

5B : sin despegue en el borde cortado o dentro de la zona marcada

45 4B : ligero despegue en el borde cortado y despegue de menos del 5% de la zona marcada

3B : algo de despegue y rotura en el borde cortado y despegue de menos del 15% de la zona marcada

(2) Dureza del lápiz: ASTM D3363-74

## ES 2 715 600 T3

Una película de revestimiento de prueba se rayó con un lápiz de dureza variable bajo una presión constante con un ángulo de 45 grados, que se repitió cinco veces. El valor de la dureza del lápiz producía solo una raya o rotura de la capa de revestimiento que se denominó como la dureza del lápiz.

### (3) Brillo

- 5 El valor del brillo de una película de revestimiento de prueba se midió con aceptación lumínica y ángulos incidentes de 60 grados con un brillancímetro BYK-GARDNER, y el resultado obtenido se expresó como un valor porcentual basado en el valor del brillo del plano de la base de 100.

### (4) Resistencia a la abrasión

- 10 La superficie de una película de revestimiento de prueba se frotó con una goma de borrar bajo una carga de 500 g a una velocidad de 40 veces/min hasta que la superficie del sustrato se hiciera visible a simple vista, y la resistencia a la abrasión se expresó en cuanto al número de frotamientos.

⊙; 2.000 veces o más, ○; de 1.700 a 2.000 veces o más

### (5) Resistencia química

- 15 La superficie de una película de revestimiento de prueba se sumergió en metanol al 99,3%, seguido por frotamiento con una goma de borrar bajo una carga de 500 g a una velocidad de 40 veces/min hasta que la superficie del sustrato se hiciera visible a simple vista, y la resistencia química se expresó en cuanto al número de frotamientos.

⊙; 300 veces o más, ○; de 260 a 300 veces o más

### (6) Resistencia a la humedad

- 20 El grado de deformación y el estado de adherencia se evaluaron después de exponer una película de revestimiento de prueba a una condición de 50 y 95% de humedad relativa durante 72 horas.

⊙; excelente, ○; buena

### (7) Resistencia a los ácidos

El grado de deformación y el estado de adherencia se evaluaron después de tratar una película de revestimiento de prueba con una solución de pH 4,6 estándar durante 72 horas.

- 25 ⊙; excelente, ○; buena

### (8) Prueba UV (QUV)

El grado de deformación y el estado de la propiedad de adherencia se evaluaron después de mantener una película de revestimiento de prueba durante 72 horas con un medidor UV (QUV, Q-Pannel).

Las propiedades físicas de las películas de revestimiento así medidas se muestran en la Tabla 1.

30

Tabla 1

	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo comparativo 2
Propiedad de adherencia	5B									
Dureza del lápiz	H	HB-H	HB	H	H	H	2H	H-2H	H-2H	HB
Brillo (60°)	125	123	125	127	124	126	126	127	125	124
Resistencia a la abrasión	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○
Resistencia	⊙	○	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○

## ES 2 715 600 T3

	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo comparativo 2
química										
Resistencia a la humedad	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Resistencia a los ácidos	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Prueba UV	1,5	1,3	1,1	2,3	2,1	1,9	2,82	2,68	2,2	2,78

5 Según se muestra en la Tabla 1, las películas de revestimiento obtenidas usando las composiciones de revestimiento de la invención exhiben propiedades iguales o mejores en cuanto a la propiedad de adherencia, la dureza del lápiz, el brillo, la resistencia a la abrasión, la resistencia química, la resistencia a la humedad y la resistencia a los ácidos, en comparación con las obtenidas usando composiciones convencionales, aunque las películas de revestimiento de la invención se generan sin peligro medioambiental.

Aunque la invención se ha descrito con respecto a las realizaciones específicas anteriores, se debe reconocer que se pueden realizar diversas modificaciones y cambios en la invención por los expertos en la técnica que también se encuentran dentro del alcance de la invención según se define por las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

1. Una emulsión acuosa curable por radiación UV que comprende:
  - (a) un producto de reacción de uretano de
    - 5 del 1 al 10% en peso de un poliol de policarbonato o poliol de poliéster,
    - del 1 al 10% en peso de un compuesto de isocianato,
    - del 0,1 al 5% en peso de un ácido carboxílico reactivo,
    - del 1 al 10% en peso de un oligómero acrílico curable por radiación UV que tiene de 2 a 9 grupos acrilato funcionales y en donde el oligómero acrílico curable por radiación UV se selecciona del grupo que consiste en acrilato de uretano, acrilato de poliuretano, acrilato de éster, acrilato de poliéster y una mezcla de los mismos, y en donde el oligómero acrílico curable por radiación UV es una mezcla de un oligómero que tiene 4 o más grupos acrilato funcionales y un oligómero que tiene 3 o menos grupos acrilato funcionales,
    - 10 del 5 al 20% en peso de un monómero acrílico curable por radiación UV seleccionado del grupo que consiste en triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA), 1,6-diacrilato de hexametilendiol (HDDA), 1,4-diacrilato de butanodiol (1,4-BDDA), 1,3-diacrilato de isobutanodiol, acrilato de isobornilo (IBOA) y una mezcla de los mismos; y
    - 15 (b) del 0,1 al 20% en peso de un acrilato reactivo con uretano,
    - del 0,01 al 1% en peso de un inhibidor de la polimerización radicalica y
    - del 55 al 75% en peso de agua,
  - 20 basado en el peso total de la emulsión acuosa curable por radiación UV.
2. La emulsión acuosa curable por radiación UV según la reivindicación 1, en la que el poliol de policarbonato o poliol de poliéster tiene un peso molecular medio en número de 1.000 a 3.000 g/mol y un índice de OH de 50 a 200 mg de KOH/g.
- 25 3. La emulsión acuosa curable por radiación UV según la reivindicación 1, en la que el ácido carboxílico reactivo es ácido dimetilolpropanoico (DMPA) o ácido dimetilolbutanoico (DMBA).
4. La emulsión acuosa curable por radiación UV según la reivindicación 1, en la que el oligómero que tiene 3 o menos grupos acrilato funcionales está mezclado con el oligómero que tiene 4 o más grupos acrilato funcionales en una relación en peso del 1:0,5 al 1:3.
- 30 5. La emulsión acuosa curable por radiación UV según la reivindicación 1, en la que el monómero acrílico curable por radiación UV está en una cantidad que varía del 50 al 500% en peso, basada en el oligómero acrílico curable por radiación UV.
6. La emulsión acuosa curable por radiación UV según la reivindicación 1, en la que el acrilato reactivo con uretano es acrilato de 2-hidroxiethyl (2-HEA), acrilato de 2-hidroxipropilo (2-HPA), acrilato de caprolactona, una mezcla de triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol o una mezcla de pentaacrilato de dipentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol.
- 35 7. Un procedimiento para preparar una emulsión acuosa curable por radiación UV que comprende: (a) someter una mezcla del 1 al 10% en peso de un poliol de policarbonato o poliol de poliéster, del 1 al 10% en peso de un compuesto de isocianato, del 0,1 al 5% en peso de un ácido carboxílico reactivo, del 1 al 10% en peso de un oligómero acrílico curable por radiación UV que tiene de 2 a 9 grupos acrilato funcionales, en donde el oligómero acrílico curable por radiación UV se selecciona del grupo que consiste en acrilato de uretano, acrilato de poliuretano, acrilato de éster, acrilato de poliéster y una mezcla de los mismos, y en donde el oligómero acrílico curable por radiación UV es una mezcla de un oligómero que tiene 4 o más grupos acrilato funcionales y un oligómero que tiene 3 o menos grupos acrilato funcionales, y del 5 al 20% en peso de un monómero acrílico curable por radiación UV seleccionado del grupo que consiste en triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA), 1,6-diacrilato de hexametilendiol (HDDA), 1,4-diacrilato de butanodiol (1,4-BDDA), 1,3-diacrilato de isobutanodiol, acrilato de isobornilo (IBOA) y una mezcla de los mismos, basado en el peso total de la emulsión acuosa curable por radiación UV, a una reacción de uretano en presencia de un catalizador metálico o un compuesto de amina; (b) añadir del 0,1 al 20% en peso de un acrilato reactivo con uretano y del 0,01 al 1% en peso de un inhibidor de la polimerización radicalica al producto de reacción de uretano obtenido en la etapa (a); y (c) neutralizar la mezcla obtenida en la etapa (b) con un compuesto básico y añadir a la misma gota a gota del 55 al 75% en peso de agua.
- 40
- 45
- 50

8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que la reacción en la etapa (a) se lleva a cabo hasta que el contenido de isocianato (% de NCO) se vuelve del 2 al 5% en peso basado en el producto.
9. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el compuesto básico se selecciona del grupo que consiste en hidróxido, óxido, carbonato o hidrogenocarbonato de metal alcalino o alcalinotérreo y amoníaco o amina primaria, secundaria o terciaria.
10. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el catalizador metálico es un compuesto basado en estaño.
11. Una composición de revestimiento acuosa curable por radiación UV que comprende (A) del 90 al 99% en peso de una emulsión acuosa curable por radiación UV según la reivindicación 1 y (B) del 1 al 10% en peso de un fotoiniciador, basado en el peso total de la composición.
12. Un artículo de plástico que tiene una película de revestimiento curada de la composición de revestimiento según la reivindicación 11.