

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 031**

51 Int. Cl.:

C09D 175/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2007 PCT/EP2007/053109**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.10.2007 WO07118781**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2007 E 07727581 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 2013302**

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

30 Prioridad:

14.04.2006 EP 06007921

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

01.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TIELEMANS, MICHEL;
BONTINCK, DIRK y
VAN OVERVELT, JEAN-CLAUDE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 726 031 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones acuosas de poliuretano curables por radiación

La invención se refiere a composiciones acuosas de poliuretano curables por radiación especialmente adecuadas para fabricar revestimientos muy resistentes al rayado.

- 5 Se sabe desde hace tiempo que las dispersiones de poliuretano curables por radiación proporcionan revestimientos para diferentes sustratos, tales como madera, plásticos y metal, que muestran una buena resistencia mecánica y química, así como algo de flexibilidad.

10 Los poliuretanos etilénicamente insaturados se han fabricado a partir de la extensión de cadena de prepolímeros de poliuretano etilénicamente insaturados terminados en isocianato con poliaminas. Los polímeros resultantes generalmente presentan un peso molecular alto y contienen segmentos de urea duros que normalmente dan como resultado dispersiones con una temperatura mínima de formación de película alta y, por tanto, requieren el uso de aditivos coalescentes. Los poliuretanos etilénicamente insaturados también se pueden fabricar a partir de la protección de extremos de un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato con un monómero etilénicamente insaturado, especialmente (met)acrilado.

- 15 Una desventaja de estas composiciones curables por radiación conocidas es su limitación para proporcionar una reactividad alta, lo que las hace menos adecuadas para aplicaciones en las que se requiere un curado a velocidades altas o con un consumo energético bajo. También son menos adecuadas para fabricar revestimientos pigmentados en los que la presencia de los pigmentos reduce la penetración de la luz UV y limita un buen curado en la masa interior. Estas composiciones generalmente no permiten obtener revestimientos que presenten una dureza final,
20 resistencia al rayado y resistencia a las manchas altas.

Ahora, hemos encontrado dispersiones de poliuretano curables por radiación que subsanan estos problemas.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición acuosa curable por radiación que comprende

- al menos un prepolímero de poliuretano (met)acrilado (A) obtenido a partir de la reacción de al menos un compuesto de isocianato (i), al menos un poliol (ii), al menos un compuesto hidrófilo (iii) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato y que es capaz de volver el prepolímero de poliuretano dispersable en medio acuoso, directamente o después de la reacción con un agente neutralizante, para proporcionar una sal, al menos un compuesto (met)acrilado (iv) que contiene al menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato, al menos un compuesto (met)acrilado (v) que contiene esencialmente un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato seleccionados de entre compuestos monohidroxilados de poli(met)acrilato; y
- opcionalmente, al menos un compuesto (B) etilénicamente insaturado, en donde dicha composición comprende una cantidad total de grupos (met)acrilados y, opcionalmente, etilénicamente insaturados polimerizables de al menos 3 meq por peso total en g de (i), (ii), (iii), (iv), (v) y (B).

35 Por grupos etilénicamente insaturados polimerizables se pretende designar en la presente invención dobles enlaces carbono-carbono que, bajo la influencia de irradiación y/o un (foto)iniciador, pueden experimentar polimerización radicalaria. Los grupos etilénicamente insaturados polimerizables se eligen generalmente de entre grupos (met)acrílicos y alílicos, preferiblemente grupos (met)acrílicos, lo más preferiblemente grupos acrílicos. En la presente invención, el término "(met)acrilo" se debe entender que abarca compuestos o derivados de acrílo y metacrilo, así como mezclas de los mismos.

40 Las composiciones según la invención se caracterizan por un nivel de grupos (met)acrilados y, opcionalmente, etilénicamente insaturados polimerizables alto; contienen al menos 3 meq de grupos (met)acrilados y, opcionalmente, etilénicamente insaturados polimerizables por peso total en g de los compuestos (i), (ii), (iii), (iv), (v) y (B). La cantidad de grupos (met)acrilados y etilénicamente insaturados normalmente se mide mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear y se expresa en meq por g de material sólido. Una muestra de la composición se seca durante 1
45 día a temperatura ambiente y 12 h a 60 °C y a continuación se disuelve en N-metilpirolidina. La muestra se somete a análisis por RMN 1H para medir la concentración molar de grupos (met)acrilados y etilénicamente insaturados usando 1,3,5-bromobenceno como patrón interno. La comparación entre el pico asignado a los protones aromáticos del patrón interno y los picos asignados a los dobles enlaces (met)acrilados y etilénicamente insaturados permite calcular la concentración molar de grupos (met)acrilados y etilénicamente insaturados según la fórmula $(A \times B)/C$, en donde A es la integración de 1H de dobles enlaces proporcionada por la muestra, B es el número de moles del patrón interno en la muestra y C es la integración de 1H proporcionada por el patrón interno. Alternativamente, la cantidad de grupos (met)acrilados y etilénicamente insaturados también se puede medir mediante un método de titulación después de la adición de un exceso de sulfato de piridinio dibromuro sobre dichos grupos insaturados (en ácido acético glacial como disolvente y acetato de mercurio como catalizador). Dicho exceso libera yodo en presencia de
50 yoduro de potasio y a continuación se valora el yodo con tiosulfato de sodio.

Preferiblemente la cantidad total de grupos (met)acrilados y etilénicamente insaturados polimerizables es de al

menos 3,5 meq, especialmente al menos 4 meq de grupos (met)acrilados y etilénicamente insaturados polimerizables por peso total en g de los compuestos (i), (ii), (iii), (iv), (v) y (B).

Preferiblemente, la cantidad total de grupos (met)acrilados y etilénicamente insaturados polimerizables no supera los 10 meq de grupos (met)acrilados y etilénicamente insaturados polimerizables por peso total en g de los compuestos (i), (ii), (iii), (iv), (v) y (B).

La composición curable por radiación se obtiene preferiblemente mediante un procedimiento que comprende

- una primera etapa que comprende la reacción de los compuestos (i), (ii), (iii) y (iv),
- una segunda etapa, que comprende la reacción del producto de la primera etapa con un compuesto (v) de tal forma que se obtiene un prepolímero de poliuretano (met)acrilado con extremos protegidos,
- la dispersión en un medio acuoso de dicho prepolímero de poliuretano (met)acrilado con extremos protegidos obtenido después de la segunda etapa,
- una etapa opcional que comprende la reacción con un agente neutralizante para convertir los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (iii) en sales aniónicas,
- una etapa opcional en donde el prepolímero de poliuretano (met)acrilado obtenido después de la segunda etapa se hace reaccionar con un extensor de cadena (vii),
- opcionalmente la adición de un compuesto (B) etilénicamente insaturado.

Este procedimiento se puede llevar a cabo haciendo reaccionar un exceso estequiométrico del compuesto (i) con los compuestos (ii), (iii) y (iv), preferiblemente en condiciones sustancialmente anhidras y a una temperatura entre 30 °C y 130 °C, más preferiblemente entre 70 °C y 100 °C, hasta que la reacción entre los grupos isocianato y los grupos reactivos frente a isocianato sea sustancialmente completa. El contenido de isocianato se puede controlar mediante titulación con una amina. Los agentes reaccionantes se usan generalmente en proporciones que corresponden a una relación de equivalentes de grupos isocianato proporcionados por el compuesto (i) a grupos reactivos frente a isocianato proporcionados por los compuestos (ii), (iii) y (iv) de 1,1:1 a 2:1, preferiblemente de 1,4:1 a 1,8:1. La reacción se puede facilitar mediante la adición del 5 al 40 %, preferiblemente del 15 al 25 %, en peso de un disolvente para reducir la viscosidad del prepolímero. El disolvente es preferiblemente acetona o metietilcetona. Durante este procedimiento, es habitual usar catalizadores para acelerar la reacción de los isocianatos hacia hidroxilos y usar inhibidores para evitar la reacción radicalaria de las insaturaciones reactivas. En el marco de esta invención es posible usar un procedimiento secuencial durante el cual el compuesto (i) y/o los compuestos (ii), (iii) y/o (iv) se añaden gradualmente en dos o varias porciones, o con una alimentación continua. Esto se hace para tener un control mejor sobre la exotermicidad de la reacción, especialmente cuando no hay disolvente presente.

Los compuestos (ii), (iii) y (iv) se usan preferiblemente en una relación molar (ii):(iii):(iv) de 1:1:1 a 1:10:10, más preferiblemente de 1:1:1 a 1:5:5.

En una etapa posterior, el prepolímero de poliuretano terminado en isocianato se hace reaccionar con el compuesto (v), preferiblemente en las mismas condiciones que la etapa anterior. Los agentes reaccionantes se usan generalmente en proporciones que corresponden a una relación de equivalentes de grupos isocianato proporcionados por el prepolímero obtenido en la primera etapa a grupos reactivos frente a isocianato proporcionados por el compuesto (v) de 2:1 a 1:1, preferiblemente de 1,7:1 a 1,25:1. El contenido de isocianato se puede controlar mediante titulación con una amina.

En general, el prepolímero obtenido después de la reacción de (i), (ii), (iii), (iv) y (v) se dispersa en un medio acuoso añadiendo lentamente el prepolímero a agua o, al contrario, añadiendo agua al prepolímero. Normalmente, esta dispersión transcurre bajo mezclado de cizalladura alta. Normalmente, la dispersión requiere la neutralización preliminar de los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (iii), tales como los grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico, a sales aniónicas. Esto se hace generalmente añadiendo un agente neutralizante orgánico o inorgánico al prepolímero o al agua. Los agentes neutralizantes adecuados incluyen amoníaco, aminas terciarias orgánicas volátiles, tales como trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina, tributilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilanilina, N-metilmorfolina, N-metilpiperazina, N-metilpiperidina y N-metilpiperidina, y bases inorgánicas no volátiles que comprenden cationes de metales monovalentes, preferiblemente metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio, y aniones tales como hidróxidos, hidruros, carbonatos y bicarbonatos. Son preferidos la trietilamina y el hidróxido de sodio.

La cantidad total de estos agentes neutralizantes se puede calcular según la cantidad total de grupos ácidos que se vayan a neutralizar. Generalmente, se usa una relación estequiométrica de 1:1. En general, las cantidades relativas de los compuestos (i), (ii), (iii), (iv) y (v) son tales que se usa un exceso estequiométrico del compuesto (i) con respecto a los compuestos (ii), (iii), (iv) y (v) de tal forma que se obtiene una fracción de prepolímero de poliuretano (met)acrilado con funcionalidad isocianato, es decir, un prepolímero que aún comprende algunos grupos isocianato residuales. Esta fracción de prepolímero con funcionalidad isocianato se puede someter a continuación a extensión

de cadena con un extensor de cadena que contenga hidrógeno activo en la fase acuosa, generalmente a una temperatura entre 5 y 90 °C, preferiblemente de 15 a 30 °C. El agua puede actuar como extensor de cadena. Opcionalmente, se añade un compuesto (vii) adicional que comprende grupos amino activos capaces de realizar una extensión de cadena de los grupos terminales isocianato restantes del prepolímero. El extensor de cadena es convenientemente una poliamina o hidracina primaria o secundaria alifática, alicíclica, aromática o heterocíclica soluble en agua que tiene hasta 60, preferiblemente hasta 12, átomos de carbono. La cantidad total del compuesto (vii) usada se calcula generalmente según la cantidad de grupos isocianato residuales presentes en el prepolímero de poliuretano. La relación en equivalentes de grupos isocianato en el prepolímero a grupos amina en el extensor de cadena (vii) durante la extensión de cadena está generalmente en el intervalo de 1:0,7 a 1:1, preferiblemente de 1:0,9 a 1:1. Esta relación es más preferiblemente 1:1 para obtener un polímero de poliuretano que ha reaccionado totalmente, sin grupos isocianato libres residuales.

La poliamina usada tiene preferiblemente una funcionalidad promedio de 2 a 4, más preferiblemente de 2 a 3. Los ejemplos de tales extensores de cadena (vii) útiles en la presente memoria comprenden hidracina, etilendiamina, piperazina, 1,4-butanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 2-metilpentametildiamina, trietilentriamina, isoforondiamina (o 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimeticiclohexano), bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-amino-3-meticiclohexil)metano, polietilenaminas, polioxitilenaminas y polioxiopropilenaminas (p. ej., Jeffamines de TEXACO), así como mezclas de los mismos.

Preferiblemente, no se usa ningún compuesto extensor de cadena (vii).

En general, después de la formación de la dispersión del prepolímero y cuando contiene un disolvente volátil con un punto de ebullición inferior a 100 °C, la dispersión de polímero se destila. Esto se hace normalmente a presión reducida y a una temperatura entre 20 y 90 °C, preferiblemente de 40 a 60 °C.

Por compuesto de poliisocianato (i) pretende designar cualquier compuesto orgánico que comprende al menos dos grupos isocianato. El compuesto de poliisocianato normalmente comprende un máximo de tres grupos isocianato. Lo más preferiblemente, el compuesto de poliisocianato (i) es un diisocianato.

El compuesto de poliisocianato se selecciona generalmente de entre poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos o combinaciones de los mismos.

Ejemplos de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos son 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1,1'-metilén bis[4-isocianatociclohexano] (H12MDI), 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI). Poliisocianatos alifáticos que contienen más de dos grupos isocianato son, por ejemplo, los derivados de los diisocianatos mencionados anteriormente como 1,6-diisocianatohexano biuret e isocianurato.

Ejemplos de poliisocianatos aromáticos son el 1,4-diisocianatobenceno (BDI), 2,4-diisocianatotolueno (TDI), 1,1'-metilénbis[4-isocianatobenceno] (MDI), xilileno diisocianato (XDI), tetrametilxilileno diisocianato (TMXDI), 1,5-naftaleno diisocianato (NDI), tolidina diisocianato (TODI) y p-fenileno diisocianato (PPDI). El poliisocianato (i) se selecciona preferiblemente de entre poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos, más preferiblemente diisocianatos. El 1,1'-metilén bis[4-isocianatociclohexano] es especialmente preferido.

La cantidad de compuesto de poliisocianato (i) usada para síntesis del prepolímero de poliuretano (A) está generalmente en el intervalo del 10 al 60 % en peso del prepolímero de poliuretano (A), preferiblemente del 20 al 50 % en peso y más preferiblemente del 30 al 40 % en peso. Por poliol (ii) pretende designar un poliol que comprende al menos dos grupos hidroxilo. El poliol (ii) se puede seleccionar de entre polioles de alto peso molecular que tienen un peso molecular medio numérico de al menos 400, polioles de bajo peso molecular que tienen un peso molecular medio numérico inferior a 400 o cualquier mezcla de los mismos. El poliol de alto peso molecular (ii) preferiblemente tiene un peso molecular medio numérico que no supera 5000, preferiblemente no 2000, más preferiblemente no 1000.

Ejemplos de tales polioles de alto peso molecular son los polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles de policarbonato, dioles de dímeros grasos, polioles de polibutadieno, polioles de silicona y polioles de poliacrilato, así como combinaciones de los mismos.

Los polioles de poliéter adecuados comprenden polietilenglicoles, polipropilenglicoles y politetrametilenglicoles, o copolímeros de bloques de los mismos.

Los polioles de policarbonato adecuados incluyen los productos de la reacción de dioles tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol o tetraetilenglicol con fosgeno, con dialquilcarbonatos tales como dimetilcarbonato, con diarilcarbonatos tales como difenilcarbonato o con carbonatos cíclicos tales como carbonato de etileno y/o propileno.

Los dioles de dímeros grasos adecuados se obtienen a partir de la hidrogenación de ácidos dímeros, preferiblemente de los que comprenden 36 átomos de carbono.

Los polioles de poliacrilato adecuados incluyen los preparados mediante polimerización radicalaria de monómeros (met)acrílicos y/o de (met)acrilamida iniciada por un iniciador radicalario térmico en presencia de un mercaptano hidroxilado y seguida de la transesterificación del grupo terminal con un diol de cadena corta, tal como 1,4-butanodiol.

Los preferidos son los polioles de poliéster, poliéter y policarbonato.

- 5 Los polioles de poliéster son particularmente preferidos, especialmente los productos de la reacción, terminados en hidroxilo, de alcoholes polihídricos, preferiblemente dihídricos, con ácidos policarboxílicos, preferiblemente dicarboxílicos, o sus correspondientes anhídridos, así como los obtenidos a partir de la polimerización por apertura de anillo de lactonas. Los ácidos policarboxílicos que pueden usarse para la formación de estos polioles de poliéster pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos, y pueden ser sustituidos, saturados o insaturados.
- 10 Ejemplos de ácidos dicarboxílicos son el ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido hexahidroftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido orto-ftálico, ácidos tetracloroftálicos, ácido 1,5-naftalendicarboxílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido tetrahidroftálico, ácido trimelítico, ácido trimésico y ácido piromelítico, o mezclas de los mismos. El poliol de poliéster también puede contener un componente de secado al aire tal como un
- 15 ácido alifático instaurado de cadena larga, especialmente un dímero de ácido graso. Los alcoholes polihídricos que se usan preferiblemente para la preparación de los polioles de poliéster incluyen el etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dibutilenglicol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, aductos de óxido de etileno o aductos de óxido de propileno de bisfenol A o bisfenol A
- 20 hidrogenado. También se pueden usar polioles tales como glicerina, trimetiloletano, trimetilopropano, di-trimetiloletano, di-trimetilopropano y pentaeritritol.

Los polioles de poliéster fabricados a partir de la policondensación de neopentilglicol y ácido adípico y/o ácido isoftálico son particularmente preferidos.

- 25 La cantidad total de poliol (ii) en el prepolímero de poliuretano (A) es preferiblemente del 2 al 50 % en peso del prepolímero de poliuretano (A), más preferiblemente del 3 al 30 % en peso, lo más preferiblemente del 5 al 15 % en peso.

- Ejemplos de polioles de bajo peso molecular son el etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol, 1,3-propanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 2-etil-1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, trimetilopropano, di-trimetilopropano, glicerol, pentaeritritol y di-pentaeritritol.
- 30

Según una realización específica de la invención, se usa un poliol de alto peso molecular en la preparación del prepolímero (A).

Según otra realización específica de la invención, se usa una mezcla de polioles de alto peso molecular y polioles de bajo peso molecular.

- 35 El compuesto hidrófilo (iii) es generalmente un poliol que comprende un grupo funcional que puede presentar una naturaleza hidrófila iónica o no iónica. Preferiblemente, es un poliol que contiene uno o más grupos salinos aniónicos, tales como grupos salinos carboxilato y sulfonato, o grupos ácidos que pueden convertirse en un grupo salino aniónico, tales como grupos ácido carboxílico o grupos ácido sulfónico. Los preferidos son los ácidos hidroxicarboxílicos representados por la fórmula general $(HO)_xR(COOH)_y$, en donde R representa un residuo hidrocarbonado lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y x e y son independientemente números enteros de 1 a 3. Los ejemplos de estos ácidos hidroxicarboxílicos incluyen el ácido cítrico, ácido málico, ácido láctico y ácido tartárico. Los ácidos hidroxicarboxílicos más preferidos son los ácidos α,α -dimetilolalcanoicos, en donde x = 2 e y = 1 en la fórmula general anterior, tales como, por ejemplo, el ácido 2,2-dimetilolpropiónico y el ácido 2,2-dimetilolbutanoico.
- 40

- 45 La cantidad de compuesto hidrófilo (iii) es generalmente del 1 al 25 % en peso del prepolímero de poliuretano (A), preferiblemente del 4 al 10 % en peso.

- Por compuesto (met)acrilado (iv) que contiene al menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato y al menos un grupo (met)acrilado pretende designar en la presente invención todo compuesto que comprende al menos una función (met)acrilada, tal como un grupo acrílico o metacrílico, y al menos dos funciones nucleofílicas capaces de reaccionar con isocianato, preferiblemente funciones hidroxilo.
- 50

Los preferidos son los compuestos dihidroxilados de (met)acrililo y los compuestos dihidroxilados de poli(met)acrililo.

Los compuestos (iv) que comprenden dos funciones hidroxilo y al menos dos funciones (met)acrilato son preferidos. Los acrilatos son particularmente preferidos.

- 55 Los compuestos particularmente preferidos son los que se obtienen a partir de la reacción de compuestos de diglicidilo con ácido (met)acrílico.

Se pueden usar compuestos de diglicidilo alifáticos derivados de alfa, omega dioles que tienen de 4 a 12 átomos de carbono o de polioxialquilenodios, especialmente polietilenglicol, polipropilenglicol o mezclas de los mismos que contienen grupos oxialquileno. Se da preferencia, por ejemplo, al diglicidil éter de 1,4-butanodiol, diglicidil éter de 1,6-hexanodiol, diglicidil éter de ciclohexanodimetanol, diglicidil éter de polietilenglicol, diglicidil éter de polipropilenglicol, diglicidil éter de bisfenol A hidrogenado y diglicidil éter de bisfenol F hidrogenado y sus equivalentes etoxilados y/o propoxilados. También es posible emplear ésteres de diglicidilo, tales como hexahidroftalato de diglicidilo. Se prefieren los compuestos de diglicidilo aromáticos derivados de bisfenol A y bisfenol F. El diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol F y sus equivalentes etoxilados y/o propoxilados son particularmente preferidos. También es posible emplear ésteres de diglicidilo, tales como ftalato de diglicidilo, N,N-diglicidilaminilina, N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina. El éster diacrilato de diglicidil éter de bisfenol A es especialmente preferido.

También se pueden usar compuestos (iv) obtenidos a partir de la esterificación parcial de polioles polihídricos alifáticos o aromáticos con ácido (met)acrílico y que tienen una funcionalidad hidroxilo residual promedio de al menos 2,0 en la molécula. En este contexto, también es posible usar los productos de reacción de tales polioles con óxido de etileno y/o óxido de propileno o mezclas de los mismos, o los productos de reacción de tales polioles con lactonas, que se añaden a estos polioles en una reacción de apertura de anillo. Ejemplos de lactonas adecuadas son la γ -butirolactona y, en particular, la δ -valerolactona y ϵ -caprolactona. Los preferidos son los polioles alcoxilados que no tienen más de dos grupos alcoxi por funcionalidad hidroxilo y los polioles modificados con ϵ -caprolactona. Los expertos en la técnica saben que la (met)acrilación de polioles tales como el glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, di-trimetilolpropano o di-pentaeritritol avanza a una mezcla de mono-, di-, tri-, tetra-, penta- y hexa(met)acrilato y que una posible forma de caracterizar la mezcla es midiendo su valor de hidroxilo. Ejemplos son el mono-(met)acrilato de glicerol, mono-(met)acrilato de trimetilolpropano, di-(met)acrilato de pentaeritritol, di-(met)acrilato de di-trimetilolpropano, tetra-(met)acrilato de di-pentaeritritol y sus equivalentes polietoxilados y/o polipropoxilados.

También se pueden usar compuestos (iv) obtenidos a partir de la hidrólisis de compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos que llevan una funcionalidad epoxi junto con al menos una funcionalidad (met)acrílica. Los productos resultantes de la hidrólisis del (met)acrilato de glicidilo, es decir, 1,2-dihidroxi-3-(met)acriolol-propano son particularmente adecuados. La cantidad de compuesto (iv) es generalmente del 5 al 30 % en peso del prepolímero de poliuretano (A), preferiblemente del 10 al 20 % en peso.

Por compuesto (met)acrilado (v) que contiene esencialmente un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato pretende designar en la presente invención todo compuesto que comprende al menos una función insaturada, tal como un grupo acrílico o metacrílico, y una función nucleofílica capaz de reaccionar con isocianato, que es un grupo hidroxilo. Los preferidos son los compuestos monohidroxilados de (met)acriolol, más particularmente los compuestos monohidroxilados de poli(met)acriolol. Los acrilatos son particularmente preferidos. Los compuestos útiles (v) incluyen los productos de la esterificación de polioles alifáticos y/o aromáticos con ácido (met)acrílico que tienen una funcionalidad hidroxilo residual promedio de 1. Se prefieren los productos de la esterificación parcial del ácido (met)acrílico con polioles tri-, tetra-, penta- o hexahídricos o mezclas de los mismos. En este contexto, también es posible usar productos de la reacción de tales polioles con óxido de etileno y/o óxido de propileno o mezclas de los mismos, o los productos de la reacción de tales polioles con lactonas, que se añaden a estos polioles en una reacción de apertura de anillo. Ejemplos de lactonas adecuadas son la γ -butirolactona y, en particular, la δ -valerolactona y ϵ -caprolactona. Estos polioles modificados o no modificados se esterifican parcialmente con ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos hasta que se alcanza la funcionalidad hidroxilo residual deseada.

Otros compuestos adecuados son los ésteres (met)acrílicos con polioles lineales y ramificados en los que permanece libre una funcionalidad hidoxi, como los hidroxialquil(met)acrilatos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo. Las moléculas preferidas en esta categoría son el (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo. Los compuestos que comprenden al menos dos funciones (met)acrilo, tales como diacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de glicerol, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de ditrimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol y sus equivalentes (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados, son particularmente preferidos.

La cantidad de compuesto (v) es generalmente del 10 al 60 % en peso del prepolímero de poliuretano (A), preferiblemente del 30 al 50 % en peso.

Preferiblemente, la cantidad total de grupos (met)acrilados en el prepolímero (A) es de al menos 3,0 meq, especialmente al menos 3,5 meq de grupos (met)acrilados por peso total en g de los compuestos (i), (ii), (iii), (iv) y (v).

Preferiblemente, la cantidad total de grupos (met)acrilados no supera los 10 meq de grupos (met)acrilados por peso total en g de los compuestos (i), (ii), (iii), (iv) y (v). La composición según la invención preferiblemente comprende al menos un compuesto (B) etilénicamente insaturado, que es un compuesto que comprende al menos una función insaturada tal como un grupo acrílico, metacrílico o alílico, más particularmente un compuesto que contiene (poli)(met)acriolol-. Se prefieren los acrilatos.

El compuesto (B) etilénicamente insaturado se puede seleccionar entre los compuestos (met)acrilados (iv) y (v) como se describen anteriormente en la presente memoria o puede ser un compuesto etilénicamente insaturado que no comprende ninguna funcionalidad que sea capaz de reaccionar con un grupo isocianato.

El compuesto (B) se selecciona preferiblemente de entre los compuestos (met)acrilados (v) y de entre los compuestos etilénicamente insaturados que no comprenden ninguna funcionalidad que sea capaz de reaccionar con un grupo isocianato.

5 Los polioles polihídricos alifáticos y aromáticos que se han esterificado totalmente con ácido(met)acrílico y no contienen sustancialmente funcionalidad hidroxilo residual en la molécula son particularmente preferidos. Los productos de la esterificación del ácido (met)acrílico con polioles tri-, tetra-, penta- y/o hexahídricos y mezclas de los mismos son adecuados. En este contexto, también es posible usar productos de la reacción de tales polioles con óxido de etileno y/o óxido de propileno o mezclas de los mismos, o productos de la reacción de tales polioles con lactonas, que se añaden a estos polioles en una reacción de apertura de anillo. Ejemplos de lactonas adecuadas son la γ -butirolactona y, en particular, la δ -valerolactona y ϵ -caprolactona. Los compuestos empleados con preferencia son los polioles alcoxilados que no tienen más de dos grupos alcoxi por funcionalidad hidroxilo y los polioles modificados con ϵ -caprolactona. Estos polioles modificados o no modificados se esterifican preferiblemente totalmente con ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos hasta que no quedan sustancialmente funcionalidades hidroxilo residuales. Ejemplos de compuestos poliinsaturados de esta categoría son el triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de glicerol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de di-trimetilolpropano, hexaacrilato de di-pentaeritritol y sus equivalentes (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados, así como mezclas de los mismos.

También es posible usar cualquier compuesto de la categoría de uretano(met)acrilatos, epoxi(met)acrilatos, poliéster(met)acrilatos y (met)acril(met)acrilatos o mezclas de los mismos.

20 El compuesto (B) también puede ser un compuesto etilénicamente insaturado que lleva uno o más grupos funcionales o cadenas laterales adicionales que proporcionan propiedades adicionales al polímero. Los compuestos etilénicamente insaturados siliconados y/o fluorados tales como los productos comercializados con los nombres IRR 154 y ADDITOL[®] HGX83 son particularmente adecuados.

25 La cantidad de compuesto (B) etilénicamente insaturado usada se encuentra generalmente entre el 5 y el 50 % en peso, preferiblemente entre el 20 y el 30 % en peso, de compuesto (B) con respecto a la cantidad total de prepolímero (A).

La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de composiciones curables por radiación tales como se han descrito anteriormente en la presente memoria, comprendiendo dicho procedimiento

- una primera etapa que comprende la reacción de los compuestos (i), (ii), (iii) y (iv),
- 30 - una segunda etapa, que comprende la reacción del producto de la primera etapa con un compuesto (v) de tal forma que se obtiene un prepolímero de poliuretano (met)acrilado con extremos protegidos,
- la dispersión en un medio acuoso de dicho prepolímero de poliuretano (met)acrilado con extremos protegidos obtenido después de la segunda etapa,
- una etapa opcional que comprende la reacción con un agente neutralizante con el fin de convertir los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (iii) en sales aniónicas,
- 35 - una etapa opcional en donde el prepolímero de poliuretano (met)acrilado obtenido después de la segunda etapa se hace reaccionar con un extensor de cadena (vii),
- una etapa opcional que comprende la adición de un compuesto (B) etilénicamente insaturado.

Si se usa un extensor de cadena (vii), este se añade preferiblemente durante, o después de, la dispersión del prepolímero de poliuretano (met)acrilado con extremos protegidos en un medio acuoso.

40 La adición del compuesto (B) etilénicamente insaturado se puede realizar después de la segunda etapa de la reacción. Cuando el compuesto (B) etilénicamente insaturado es un compuesto que no comprende grupos funcionales que sean capaces de reaccionar con grupos isocianato, el compuesto se puede añadir antes de, o durante, la segunda etapa de la reacción. Según una realización preferida de la invención, el compuesto (B) se añade a la mezcla de reacción junto con el compuesto (v).

45 Según otra realización preferida de la invención, parte del compuesto (B) se añade a la mezcla de reacción junto con el compuesto (v) y otra parte del compuesto (B) se añade a la mezcla de reacción después de la segunda etapa. En este caso, se puede usar el mismo o diferentes compuestos (B).

50 Además del compuesto (B), o en sustitución del compuesto (B), también se pueden añadir compuestos (C) no etilénicamente insaturados antes, durante o después de la segunda etapa de la reacción. Estos compuestos (C) se seleccionan preferiblemente entre poliácilatos siliconados y/o hidroxilados tales como Silclean[®] 3700. La cantidad de compuesto (C) se encuentra generalmente entre 0 y el 30 % en peso, preferiblemente entre 0 y el 10 % en peso de compuesto (C) con respecto a la cantidad total de prepolímero (A) y, opcionalmente compuesto (B). La composición y el procedimiento según la presente invención resultan ventajosos porque son capaces de proporcionar dispersiones con un contenido bajo de compuestos orgánicos volátiles (COV), un contenido de sólidos alto, una

5 viscosidad baja, un tamaño de partícula pequeño, una estabilidad excelente y una temperatura baja de formación de película. Puesto que el aspecto de “respetuosidad con el medio ambiente” de un producto se está convirtiendo actualmente en el mercado en un valor añadido, la eliminación de los disolventes está reduciendo el contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV) y la supresión de las aminas reduce la percepción de olor en el área de revestimiento y también posibles daños posteriores a la salud. La reducción de las irritaciones cutáneas y oculares mejora la seguridad en la manipulación del producto y no impone el uso de un etiquetado especial (Xi), lo que hace que el producto resulte más atractivo para el usuario.

10 Las dispersiones acuosas de la invención generalmente tienen un contenido de sólidos totales del 30 al 50 % en peso, preferiblemente del 35 al 40 %; una viscosidad medida a 25 °C de 20 a 5000 mPa.s, preferiblemente de 25 a 200 mPa.s, un valor de pH de 7 a 11, preferiblemente de 7 a 8,5, un tamaño de partícula promedio de 10 a 1000 nm, preferiblemente de 50 a 150 nm. La temperatura de formación de película preferiblemente oscila de 0 a 20 °C, más preferiblemente de 0 a 5 °C.

Las composiciones según la presente invención son capaces de proporcionar revestimientos que no tienen pegajosidad incluso antes del curado por radiación.

15 Las composiciones curables por radiación según la presente invención son preferiblemente curables mediante irradiación ultravioleta, generalmente en presencia de un fotoiniciador. También se pueden curar mediante irradiación con haz de electrones, lo que permite el uso de composiciones exentas de fotoiniciador. Las composiciones según la invención proporcionan un curado extremadamente rápido.

20 Las composiciones según la invención muestran una reactividad más alta, lo que permite un curado a velocidades de línea más altas o con energía menos irradiativa y mayor productividad.

25 Las composiciones según la invención permiten obtener revestimientos que después del curado por radiación muestran una resistencia química excelente frente al agua, los disolventes y las manchas, una resistencia mecánica superior frente al rayado y la abrasión – mientras que siguen siendo relativamente flexibles a temperatura ambiente o baja. Estos revestimientos también presentan una buena adherencia sobre sustratos porosos y no porosos. Las propiedades ópticas son las responsables de su buena transparencia y alto brillo.

30 Los revestimientos obtenidos a partir de las composiciones según la invención dan como resultado propiedades mecánicas selectivas (más duros y más blandos) y polaridad del polímero (más hidrófilo o hidrófobo) que permiten cubrir muchas áreas de aplicación diferentes como, por ejemplo, revestimientos para madera, plástico, vidrio, metal y hormigón. Las composiciones según la invención también son adecuadas para fabricar tintas y barnices de sobreimpresión. La presente invención, por lo tanto, también se refiere al uso de las composiciones para fabricar tintas, barnices o revestimientos y a un procedimiento para fabricar tintas, barnices o revestimientos en donde se usa una composición como se describe en la presente memoria. La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar un artículo revestido que comprende una etapa en donde el artículo se reviste con una composición curable por radiación según la invención.

35 Las composiciones según la invención son particularmente adecuadas para fabricar revestimientos para muebles de madera y revestimientos de suelo resilientes plásticos. Las composiciones según la invención también son particularmente adecuadas para revestir artículos de plástico, especialmente objetos tridimensionales fabricados a partir de polietileno, polipropileno, policarbonato, opcionalmente prerrevestidos con otros revestimientos tales como poliuretanos.

40 Las composiciones según la invención, por lo tanto, también pueden contener diferentes aditivos tales como biocidas, estabilizantes, espesantes, agentes coalescentes, agentes antiespumantes, agentes humectantes, cera y cargas.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1:

45 Un reactor de vidrio de doble pared, equipado con un agitador magnético, un termopar, un condensador de vapor y un embudo de adición, se cargó con 45,3 g de un polioli de poliéster que tiene un peso molecular promedio de 670, un número de hidroxilo de 167 mg de KOH/g y obtenido a partir de la policondensación de neopentilglicol y una mezcla de ácido adípico y ácido isoftálico en una relación en peso 1:1, 109,2 g del aducto de ácido acrílico y diglicidil éter de bisfenol A (BPAAA), 34,3 g de ácido dimetilolpropiónico (DMPA), 231,3 g de 1,1'-metilen bis(4-isocianatociclohexano) (H12MDI), 279 g de acetona, 3,1 g de TINUVIN®622 y 0,6 g de laurato de butilestaño en forma de una solución al 10 % en acetona. La mezcla de reacción se calentó hasta 60 °C con agitación y se mantuvo a reflujo hasta que el contenido de isocianato alcanzó un valor de 1,09 meq/g. A continuación, se añadieron lentamente al reactor 0,4 g de 4-metoxifenol disueltos en 207,1 g de DTMPTA, un producto que comprende una mezcla de triacrilato de ditrimetilopropano y tetraacrilato de ditrimetilopropano y que tiene un número de hidroxilo de 137 mg de KOH/g, y se mantuvo la mezcla de reacción a reflujo hasta que el contenido de isocianato alcanzó un valor de 0,19 meq/g. A continuación, se añadieron 209 g de EBECRYL®1290, un uretanoacrilato alifático hexafuncional, a la mezcla de reacción y se agitó hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Esta mezcla se enfrió a continuación hasta 45 °C y se añadieron 25,8 g de trietilamina con agitación. La mezcla resultante se añadió

- lentemente a continuación a 1268 g de agua a temperatura ambiente con agitación de cizalladura alta hasta que se obtuvo una dispersión estable. La acetona se destiló al vacío a una temperatura de 50 °C hasta que su nivel, como se mide mediante cromatografía de gases, fue inferior al 0,15 %. La dispersión de polímero se enfrió a continuación por debajo de 30 °C y se añadieron 2,3 g de biocida (Acticide®MBS). La dispersión se filtró sobre un tamiz de 100 µ y se ajustó su extracto seco al 40 % añadiendo agua. El contenido de materia seca se midió mediante un método gravimétrico.
- La viscosidad de la dispersión fue de 33 mPa.s (medida a 25 °C con un viscosímetro Brookfield RVT usando un husillo n.º 1 a 50 rpm).
- El tamaño de partícula promedio de la dispersión acuosa de polímero fue de 94 nm (medido mediante dispersión de luz láser usando un analizador automático del tamaño de partículas Malvern).
- El contenido de gránulos (grits) de la dispersión, es decir, la cantidad de residuo de la dispersión de polímero filtrada sobre un tamiz de 50 µm, fue inferior a 100 mg/litro.
- La temperatura mínima de formación de película (TMFP) de la dispersión medida sobre una plancha metálica calentada con gradiente fue 0 °C.
- La estabilidad coloidal se evaluó observando la decantación y/o separación de fases en una muestra de 200 g colocada en un horno a 60 °C; esto fue más de 10 días antes del deterioro observable del producto. Las propiedades de la dispersión se presentan en la Tabla 2 más adelante.
- La composición se formuló a continuación con un 1,5 % de fotoiniciador (Additol® BCPK) y se ajustó la viscosidad a 1500 mPa.s (Brookfield) usando Additol®VXW 6360:agua (1:1) hasta un máximo del 2 %, y se evaluó su reactividad, resistencia al rayado, resistencia a las manchas, dureza, flexibilidad y adherencia como se especifica a continuación.
- Reactividad: El método cubre la dosis UV mínima que es necesaria para reticular completamente un revestimiento de 36 µ aplicado en húmedo a un sustrato no poroso (papel blanco, Silico Ultraflat). El revestimiento se secó durante 1 minuto a 120 °C y, a continuación, se curó bajo una lámpara UV (Hg) de 80 W/cm a diferentes velocidades de transportador. La dosis mínima viene definida por la velocidad del transportador (m/min) que permite una resistencia a disolventes mayor o igual a 50 frotos dobles con acetona. Los frotos se hacen con una paz de trapo de algodón saturado con acetona; un frote doble equivale a un recorrido hacia delante y hacia atrás sobre la superficie revestida. El número descrito es el número de frotos dobles requeridos para romper el revestimiento.
- Resistencia al rayado: El método cubre la resistencia al rayado de un revestimiento de 36 µ aplicado en húmedo a un sustrato no poroso (papel blanco, Silico Ultraflat). El revestimiento se secó durante 10 minutos a 35 °C y, a continuación, se curó 2 veces bajo una lámpara UV (Hg) de 80 W/cm a una velocidad de 5 m/min. El rayado se evaluó a temperatura ambiente usando un trozo de lana de acero fijada sobre un martillo de 800 g y frotada sobre la superficie revestida con un movimiento hacia delante y hacia atrás. El número descrito es el número de frotos simples requerido para dañar la superficie y provocar una pérdida visible de brillo debida a la abrasión.
- Resistencia a las manchas: El método cubre la resistencia química de un revestimiento de 36 µ aplicado en húmedo a un sustrato no poroso (PVC blanco de 5 mm de espesor). El revestimiento se secó durante 1 minuto a 120 °C y, a continuación, se curó bajo una lámpara UV (Hg) de 80 W/cm a una velocidad de 5 m/min. La resistencia se evaluó colocando una sustancia de ensayo sobre el revestimiento, que se cubre con un vidrio cubreobjetos y se deja durante 4 horas. Las sustancias de ensayo son lágrima, pulimento negro, rotulador de alcohol negro, colorante BB750 en agua, colorante SR380 en aguarrás y colorante SG146 en aguarrás. Las manchas se lavaron con un par de frotos usando un pañuelo de papel saturado con isopropanol. Las manchas restantes se evaluaron visualmente usando una escala de 1-5, 5 = el mejor resultado. Un valor alto (5) se espera que proporcione la mejor protección frente a cualquier derrame de productos domésticos.
- Dureza: El método cubre la dureza superficial de un revestimiento de 120 µ aplicado en húmedo a vidrio. El revestimiento se secó durante 5 minutos a 40 °C y, a continuación, 5 minutos a 80 °C y, por último, se curó 3 veces bajo una lámpara UV (Hg) de 80 W/cm a una velocidad en función de la reactividad. Las muestras revestidas se estabilizaron durante 24 horas en una habitación acondicionada (20 °C, 50 % de humedad) y se determinó la dureza con un ensayo de péndulo (Persoz) en segundos sobre 3 posiciones de la superficie. Se calculó el valor medio.
- Dureza al rayado con lápiz: Dureza al rayado con lápiz (ASTM D-3363). El método cubre la dureza de un revestimiento de 36 µ aplicado en húmedo a láminas de policarbonato. Se usa en la industria para determinar la dureza al rayado de los revestimientos. El revestimiento se secó durante 10 minutos a 40 °C y se curó 2 veces bajo una lámpara UV (Hg) de 80 W/cm a una velocidad de 2 veces 5 m/min. Las muestras revestidas se estabilizan durante 24 horas en una habitación acondicionada (20 °C, 50 % de humedad). La dureza al rayado con lápiz se determinó rayando la superficie del revestimiento con los lápices usando una fuerza dada y con un ángulo dado. La dureza se calificó de más blanda a más dura en una escala 2B-B-HB-F-H-2H-3H-4H-5H-6H. Se desea un nivel de dureza alto para proporcionar una protección mecánica óptima del revestimiento.
- Flexibilidad: El método cubre la flexibilidad de un revestimiento de 36 µ aplicado en húmedo a un sustrato no poroso

- (PVC blanco de 5 mm de espesor). El revestimiento se secó durante 1 minuto a 120 °C y, a continuación, se curó bajo una lámpara UV (Hg) de 80 W/cm a una velocidad de 5 m/min. La flexibilidad del PVC revestido se puede evaluar a temperatura ambiente después del plegado a 90° y, a continuación, a 180°. Los defectos (fisuras, pérdida de adherencia) se registran en una escala de 1-5, 5 = el mejor resultado. Las atribuciones son 1 = defectos graves a 90°; 2 = defectos moderados a 90°; 3 = defectos graves a 180°; 4 = defectos moderados a 180°; 5 = sin defectos a 180°. Un valor alto (5) se espera que no genere problemas en la manipulación de sustratos flexibles y es un prerrequisito para una buena estabilidad térmica y dimensional sobre sustratos rígidos.
- 5
- Mácula de agua: El método cubre la resistencia al agua de un revestimiento de 36 µ aplicado en húmedo a un sustrato no poroso (PVC blanco de 5 mm de espesor). El revestimiento se secó durante 1 minuto a 120 °C y, a continuación, se curó bajo una lámpara UV (Hg) de 80 W/cm a 5 m/min. La resistencia se evaluó realizando cortes transversales en la superficie revestida con un cuchillo y colocando una gota de agua en el medio durante un periodo de 1 hora a temperatura ambiente. El agua se retiró usando un pañuelo de papel seco. La degradación de la superficie se evaluó visualmente para detectar blanqueamiento o degradación usando una escala de 1-5, 5 = el mejor resultado. Un valor alto (5) se espera que proporcione la mejor protección frente a derrames de agua.
- 10
- Adherencia: El método cubre la adherencia de un revestimiento de 36 µ aplicado en húmedo a un sustrato no poroso (PVC blanco de 5 mm de espesor). El revestimiento se secó durante 1 minuto a 120 °C y, a continuación, se curó bajo una lámpara UV (Hg) de 80 W/cm a una velocidad de 5 m/min. Se realizan 5 cortes de ~1 cm y separados por ~1 mm usando un cuchillo, seguidos de 5 cortes similares en la dirección transversal. La adherencia se midió usando una cinta adhesiva presionada firmemente sobre el revestimiento con cortes transversales y retirada rápidamente; el daño a la superficie con cortes transversales del revestimiento debido a la pérdida de adherencia se expresa en una escala de 1-5, 5 = el mejor resultado. Es necesaria una adherencia alta (5) para garantizar una unión permanente fuerte entre el revestimiento y el sustrato.
- 15
- 20
- Los resultados obtenidos se representan en la Tabla 3 que se presenta más adelante.
- Ejemplos 2 a 5, 7 a 16 y ejemplo comparativo 6R:
- 25
- En los Ejemplos 2 a 5 y 7 a 16, se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, a excepción de que se usaron diferentes cantidades y diferentes constituyentes, como se especifica en la Tabla 1 que se presenta más adelante. A menos que se especifique de otro modo, las cantidades de los diferentes compuestos están expresadas en g.
- En los Ejemplos 2 a 5, 6R y 7 a 16, se omitió el uretanoacrilato hexafuncional EB®1290.
- En el Ejemplo 4, se usó DPHA, una mezcla de hidroxipentaacrilato de dipentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol, que tiene un número hidroxilo de 67 mg de KOH/g, en lugar de DTMPA.
- 30
- En el Ejemplo 5, se usó DPHA, una mezcla de hidroxipentaacrilato de dipentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol, que tiene un número hidroxilo de 67 mg de KOH/g, en lugar de DTMPA y también se usó DPHA en lugar de EB® 1290.
- En el ejemplo comparativo 6R, no se usó compuesto (iv): el aducto de ácido acrílico y diglicidil éter de bisfenol A (BPAAA) se sustituyó por 15,4 g de etilenglicol.
- 35
- En el Ejemplo 7, se usó PCDL T4691 (Asahi Kasei), un policarbonato de butanodiol:hexanodiol (9:1) de peso molecular promedio de 1000 y que tiene un número de hidroxilo promedio de 110 mg de KOH/g, en lugar del diol de poliéster.
- En el ejemplo 8, el ácido dimetilolpropiónico (DMPA) se sustituyó por ácido dimetilolbutanoico (DMBA). La neutralización con trietilamina se produce estequiométricamente en base a los moles de ácido carboxílico.
- 40
- En el ejemplo comparativo 9R, el diol de poliéster se sustituye estequiométricamente por un exceso del aducto de ácido acrílico y diglicidil éter de bisfenol A (BPAAA).
- En el ejemplo 10, el poliol de poliéster se sustituye por 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol.
- En el ejemplo 11, el poliol de poliéster se sustituye estequiométricamente por PRIPOL® 2033 (Unichema), que es un diol dímero de ácido graso compuesto por 36 átomos de carbono y que tiene un peso molecular promedio de ~600 Dalton y un valor de hidroxilo de 196-206 mg de KOH/g.
- 45
- En el ejemplo 12, el diisocianato (H12MDI) se sustituye por una mezcla de 199 g de H12MDI y 15,4 g de DESMODUR® N3300 (isocianurato de HDI) en una relación molar de 95:5.
- En el ejemplo 13, la neutralización se realizó con 32,1 g de amoníaco (110 % molar en comparación con el ácido carboxílico) en la fase acuosa en lugar de trietilamina (100 % molar en comparación con el ácido carboxílico) en el prepolímero.
- 50
- En el ejemplo 14, se añadieron 24,8 g de IRR154, que es un uretanoacrilato a base de aceite de silicona, a un nivel del 5 % con respecto al peso total del prepolímero en lugar de EBECRYL® 1290.

ES 2 726 031 T3

En el ejemplo 15, se añadieron 0,6 g de ADDITOL® HGX83, que es un acrilato fluorado, a un nivel del 0,1 % con respecto al peso total del prepolímero en lugar de EBECRYL® 1290.

5 En el ejemplo 16, se añadieron 6,01 g de SILCLEAN® 3700, que es un poliacrilato con funcionalidad hidroxilo modificado con silicona de peso molecular promedio de 15 000 Dalton suministrado en forma de una solución al 25 % en acetato de metoxipropilo, a un nivel del 7 % con respecto al peso total del prepolímero en lugar de EBECRYL® 1290.

Las propiedades de las composiciones se representan en las Tablas 2 y 3.

| Ejemplo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6R | 7 | 8 | 9R | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|
| Isocianato | 231,3 | 283,4 | 289,0 | 192,7 | 192,7 | 340,0 | 198,9 | 210,2 | 217,7 | 260,4 | 225,6 | 199,0 + 15,4 | 385,4 | 122,4 | 157,5 | 208,5 |
| Poliol | 45,3 | 99,3 | 56,6 | 37,8 | 37,8 | 119,2 | 62,7 | 41,2 | - | 46,4 | 19,5 | 40,9 | 75,5 | 24,0 | 30,8 | 40,8 |
| EG | - | - | - | - | - | 15,4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| DMPA | 34,3 | 42,0 | 42,8 | 28,6 | 28,6 | 50,4 | 29,5 | - | 32,2 | 31,5 | 33,4 | 31,0 | 57,1 | 18,1 | 23,3 | 30,9 |
| DMBA | - | - | - | - | - | - | - | 34,4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BPAAA | 109,2 | 100,3 | 136,5 | 91,0 | 91,0 | - | 93,9 | 99,2 | 135,1 | 46,7 | 106,5 | 98,7 | 182,0 | 57,8 | 74,3 | 98,4 |
| DTMPTA | 207,1 | 258,8 | 275,9 | - | - | 312,6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| DPHA | - | - | - | 319,0 | 373,3 | - | 422,6 | 411,4 | 448,8 | 504,9 | 475,0 | 426,4 | 782,0 | 248,4 | 319,5 | 401,0 |
| DPHA | - | - | - | - | 241,1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Acetona | 279 | 261 | 267 | 223 | 332 | 280,0 | 269 | 265 | 278 | 297 | 287 | 270 | 494 | 165 | 202 | 280 |
| Laurato de dibutilestano | 0,6 | 0,7 | 0,7 | 0,5 | 0,5 | 0,7 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | 0,3 | 0,4 | 0,5 |
| Tinuvin 622 | 3,1 | 3,9 | 4,0 | 3,3 | 3,6 | 4,2 | 4,0 | 4,0 | 4,2 | 4,4 | 4,3 | 4,1 | 7,4 | 2,4 | 3,0 | 3,9 |
| 4-metoxifenol | 0,4 | 0,5 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,5 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 1,1 | 1,0 | 1,0 | 1,8 | 0,6 | 0,7 | 0,9 |
| Trietilamina | 25,8 | 31,6 | 32,2 | 21,5 | 21,5 | 38,0 | 22,4 | 26,1 | 24,4 | 23,8 | 25,3 | 23,5 | - | 13,8 | 17,7 | 23,4 |
| Biocida | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,8 | 2,8 | 2,4 | 2,3 | 2,3 | 2,4 | 2,5 | 2,4 | 2,4 | 4,3 | 1,4 | 1,7 | 2,4 |
| Agua desionizada | 1268 | 1476 | 1508 | 1802 | 1802 | 1577 | 1514 | 1493 | 1562 | 1666 | 1611 | 1521 | 2778 | 928 | 1136 | 1573 |

| Ejemplo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6R | 7 | 8 | 9R | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Extracto seco (%) | 40 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35,2 | 34,6 | 34,1 | 35,1 | 35,1 | 35,2 | 34,7 |
| pH | 7,1 | 7,6 | 7,2 | 7,1 | 7,7 | 7,5 | 7,4 | 7,4 | 7,1 | 6,9 | 7,0 | 6,7 | 6,9 | 7,3 | 7,1 | 7,3 |
| Viscosidad (mPa.s) | 33 | 27 | 23 | 25 | 12 | 50 | 26 | 28 | 23 | 17 | 19 | 21 | 27 | 18 | 23 | 23 |
| Tamaño de partícula (nm) | 94 | 65 | 63 | 60 | 271 | 50 | 91 | 63 | 60 | 188 | 131 | 72 | 118 | 186 | 58 | 111 |
| Acetona (%) | < 0,15 | < 0,15 | < 0,15 | < 0,15 | < 0,15 | < 0,15 | < 0,15 | < 0,15 | < 0,15 | < 0,15 | < 0,15 | < 0,15 | < 0,15 | < 0,15 | < 0,15 | < 0,15 |
| Gránulos (mg/l) | < 100 | < 100 | < 100 | < 100 | < 100 | < 100 | < 100 | < 100 | < 100 | < 100 | < 100 | < 100 | < 100 | < 100 | < 100 | < 100 |
| TMFP (°C) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Estabilidad 60°C (d) | > 10 | > 10 | > 10 | > 10 | 10 | > 10 | > 10 | > 10 | > 10 | > 10 | > 10 | > 10 | 7 | 5 | > 10 | > 10 |
| Acrilatos (meq/g) | 3,9 | 3,1 | 3,3 | 5,1 | 6,5 | 2,8 | 5,5 | 5,5 | 5,8 | 5,7 | 5,8 | 5,6 | 5,6 | 5,3 | 5,6 | 5,1 |

Tabla 3

| Ejemplo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6R | 7 | 8 | 9R | 10 | 11 | 16 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|-----|------|
| Reactividad (m/min) | 40 | 20 | 20 | 45 | 55 | 15 | 45 | 45 | 50 | 45 | 50 | 45 |
| Dureza (s) | 274 | 318 | 331 | 308 | 330 | 207 | 322 | 328 | 325 | 327 | 314 | 348 |
| Dureza al rayado con lápiz | | | | 3-4H | | | 3-4H | 4H | 4-5H | 3H | 4H | 3-4H |
| Rayado (frotos) | 20 | 10 | 15 | 30 | 50 | 5 | 30 | 25 | 45 | 20 | 35 | 15 |
| Manchas (0-5) | 4,91 | 4,88 | 4,91 | 5,00 | 5,00 | 4,33 | 5 | 5 | 5 | 4,95 | 5 | 5 |
| Flexibilidad (0-5) | 2 | 4 | 5 | 3 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Mácula de agua (0-5) | | | | 4 | | | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Adherencia (0-5) | 4.5 | 5 | 2 | 5 | 5 | 4 | 4 | 3 | 5 | 5 | 5 | 5 |

5 La comparación de los Ejemplos 1 a 5 y 7 a 12 con el Ejemplo comparativo 6R muestra las mejores prestaciones de los revestimientos obtenidos con las composiciones según la invención. Especialmente, la comparación del Ejemplo 2 con el Ejemplo comparativo 6R obtenido exactamente con los mismos constituyentes, a excepción del compuesto (iv), muestra el beneficio de las composiciones según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa curable por radiación que comprende
- al menos un prepolímero de poliuretano (met)acrilado (A) obtenido de la reacción de:
 - al menos un compuesto de poliisocianato (i),
 - 5 - al menos un poliol (ii),
 - al menos un compuesto hidrófilo (iii) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato y que es capaz de volver el prepolímero de poliuretano dispersable en medio acuoso, directamente o después de la reacción con un agente neutralizante, para proporcionar una sal,
 - al menos un compuesto (met)acrilado (iv) que contiene al menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato,
 - 10 - al menos un compuesto (met)acrilado (v) que contiene esencialmente un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato seleccionado de entre compuestos monohidroxilados de poli(met)acrilato, y
 - opcionalmente, al menos un compuesto (B) etilénicamente insaturado, en donde
- dicha composición comprende una cantidad total de grupos (met)acrilados y, opcionalmente, etilénicamente insaturados polimerizables de al menos 3 meq por g de peso total de (i), (ii), (iii), (iv), (v) y (B) como se mide mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear ¹H.
- 15
2. Composición curable por radiación según la reivindicación 1 en donde la composición comprende una cantidad total de grupos (met)acrilados y, opcionalmente, etilénicamente insaturados polimerizables de al menos 3,5, preferiblemente al menos 4 meq por g de peso total de (i), (ii), (iii), (iv), (v) y (B) como se mide mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear ¹H.
- 20
3. Composición curable por radiación según la reivindicación 1 o 2 en donde el prepolímero de poliuretano (met)acrilado (A) comprende una cantidad total de grupos (met)acrilados de al menos 3,0 meq de grupos (met)acrilados por g de peso total de los compuestos (i), (ii), (iii), (iv) y (v) como se mide mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear ¹H.
- 25
4. Composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes obtenida mediante un procedimiento que comprende
- una primera etapa que comprende la reacción de los compuestos (i), (ii), (iii) y (iv),
 - una segunda etapa, que comprende la reacción del producto de la primera etapa con un compuesto (v) de tal forma que se obtiene un prepolímero de poliuretano (met)acrilado (A) con extremos protegidos,
 - 30 - la dispersión en un medio acuoso de dicho prepolímero de poliuretano (met)acrilado (A) con extremos protegidos obtenido después de la segunda etapa,
 - una etapa opcional que comprende la reacción con un agente neutralizante con el fin de convertir los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (iii) en sales aniónicas,
 - una etapa opcional en donde el prepolímero de poliuretano (met)acrilado (A) obtenido después de la segunda etapa se hace reaccionar con un extensor de cadena (vii),
 - 35 - opcionalmente, la adición de un compuesto (B) etilénicamente insaturado.
5. Composición curable por radiación según la reivindicación 4 en donde la composición comprende una cantidad total de grupos (met)acrilados y, opcionalmente, etilénicamente insaturados polimerizables de al menos 3,5, preferiblemente al menos 4 meq por g de peso total de (i), (ii), (iii), (iv), (v) y (B) como se mide mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear ¹H.
- 40
6. Composición curable por radiación según la reivindicación 4 o 5 en donde el prepolímero de poliuretano (met)acrilado (A) comprende una cantidad total de grupos (met)acrilados de al menos 3,0 meq de grupos (met)acrilados por g de peso total de los compuestos (i), (ii), (iii), (iv) y (v) como se mide mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear ¹H.
- 45
7. Composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el poliol (ii) tiene un peso molecular medio numérico de al menos 400.
8. Composición curable por radiación según la reivindicación 7, en donde el poliol (ii) es un poliol de poliéster que tiene un peso molecular medio numérico de al menos 400.

9. Composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el poliisocianato (i) se selecciona de entre poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos.
10. Composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto hidrófilo (iii) se selecciona de entre ácidos hidroxicarboxílicos representados por la fórmula general $(HO)_xR(COOH)_y$, en donde R representa un residuo hidrocarbonado lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y x e y son independientemente números enteros de 1 a 3.
11. Composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto (met)acrilado (iv) se selecciona de entre los productos de la reacción de compuestos de diglicidilo con ácido (met)acrílico.
12. Composición curable por radiación según la reivindicación 11, en donde el compuesto (met)acrilado (iv) es el éster diacrilato de diglicidil éter de bisfenol A.
13. Composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto (met)acrilado (v) se selecciona de entre los productos de la esterificación de polioles alifáticos y/o aromáticos con ácido (met)acrílico que tienen una funcionalidad hidroxilo residual promedio de aproximadamente 1.
14. Composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende un compuesto (B) etilénicamente insaturado seleccionado de entre los productos de la esterificación del ácido (met)acrílico con polioles tri-, tetra-, penta- y/o hexahídricos y sus mezclas.
15. Procedimiento para la preparación de una composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende:
- una primera etapa que comprende la reacción de los compuestos (i), (ii), (iii) y (iv),
 - una segunda etapa, que comprende la reacción del producto de la primera etapa con un compuesto (v) de tal forma que se obtiene un prepolímero de poliuretano (met)acrilado (A) con extremos protegidos,
 - la dispersión en un medio acuoso de dicho prepolímero de poliuretano (met)acrilado (A) con extremos protegidos obtenido después de la segunda etapa,
 - una etapa opcional que comprende la reacción con un agente neutralizante con el fin de convertir los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (iii) en sales aniónicas,
 - una etapa opcional en donde el prepolímero de poliuretano (met)acrilado (A) obtenido después de la segunda etapa se hace reaccionar con un extensor de cadena (vii),
 - una etapa opcional que comprende la adición de un compuesto (B) etilénicamente insaturado.
16. Procedimiento según la reivindicación precedente, que comprende además la etapa de añadir un compuesto (C) no etilénicamente insaturado seleccionado de entre poliacrilatos siliconados y/o hidroxilados, en donde dicho compuesto (C) se añade antes, durante o después de la segunda etapa de la reacción.
17. Procedimiento para preparar un artículo revestido que comprende una etapa en donde el artículo se reviste con una composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.