

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 088**

51 Int. Cl.:

C08L 63/10 (2006.01)
C08G 59/14 (2006.01)
C08G 59/18 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)
C09D 163/10 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)
C08G 59/17 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.09.2010 PCT/EP2010/005601**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2011 WO11032673**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2010 E 10757034 (3)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 2480585**

54 Título: **Dispersiones acuosas de epoxi-acrilato curables por radiación**

30 Prioridad:

21.09.2009 EP 09290721

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.03.2020

73 Titular/es:

**IGM GROUP B.V. (100.0%)
Gompenstraat 49
5145 RM Waalwijk, NL**

72 Inventor/es:

**BARO, JUERGEN;
DRUENE, LAURENCE;
BIRNBRICH, PAUL y
THOMAS, HANS-JOSEF**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 751 088 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

Dispersiones acuosas de epoxi-acrilato curables por radiación

5 Campo de la invención

[0001] La invención hace referencia a dispersiones de epoxi-acrilato, estables durante el almacenamiento, curables por radiación, que contienen resinas epoxi-acrilato especiales y dispersantes especiales.

10 Estado de la técnica

[0002] Desde finales de la década de 1990, las dispersiones acuosas curables por radiación han recibido especial atención, en particular porque el agua es particularmente atractiva como disolvente por razones ambientales. Sin embargo, en este segmento del mercado existe una necesidad constante de dispersiones con propiedades mejoradas. La tecnología anterior en el campo en cuestión se caracteriza por los acrilatos de poliuretano. En contraste, los epoxi-acrilatos apenas se han manifestado hasta ahora. Esto se debe especialmente a que los epoxi-acrilatos, que anteriormente eran casi exclusivamente productos de reacción del éter diglicídico de bisfenol A y sus derivados con ácido acrílico, solo podían dispersarse en agua en dificultades especiales.

[0003] K.-D. Suh y otros describen en Polymer Bulletin 36, 141-148 (1996) la fabricación de epoxi-acrilatos que obtuvieron mediante la reacción de la resina epoxi éter diglicídico de bisfenol A con ácido acrílico. Los autores informan de que la fabricación de dispersiones acuosas de epoxi-acrilato estables de este tipo es difícil por meros procesos de emulsificación física. Para preparar dispersiones acuosas de epoxi-acrilatos utilizaron mezclas de tensioactivos no iónicos y co-tensioactivos. Se usaron monolaurato de sorbitano, monopalmitato de sorbitano, monooleato de sorbitano como tensioactivos y alcohol cetílico o alcohol estearílico como co-tensioactivos. Sin embargo, el uso de grandes cantidades de tales mezclas de tensioactivos para dispersar el epoxi-acrilato es poco atractivo para aplicaciones industriales, porque grandes cantidades de estos tensioactivos tienen efectos adversos sobre las propiedades del material de los recubrimientos que son accesibles en base a tales dispersiones de epoxi-acrilato.

[0004] La WO 2006/056331 describe composiciones de recubrimiento acuosas curables por radiación que contienen epoxi-acrilatos, donde estas composiciones se pueden obtener mediante la reacción de resinas epoxi auto-dispersantes con ácido acrílico y/o metacrílico a 20 °C en sistemas acuosos, y posteriormente la dispersión de epoxi-acrilatos resultantes en una solución acuosa. La estabilidad de almacenamiento de las dispersiones de epoxi-acrilato disponibles según la WO 2006/056331 es de solo unos pocos días y, por lo tanto, no es satisfactoria desde un punto de vista práctico.

40 Descripción de la invención

[0005] El objeto de la presente invención era proporcionar dispersiones acuosas de epoxi-acrilato con buena práctica en la estabilidad de almacenamiento. Se entiende que las dispersiones son estables durante el almacenamiento a temperatura ambiente (25 °C) durante al menos tres meses, es decir, no presentan signos de sedimentación o separación de fases durante este periodo. Preferiblemente, la estabilidad de almacenamiento debe ser de al menos seis meses a temperatura ambiente (25 °C). Además, las dispersiones de epoxi-acrilato que se desarrollen deberían proporcionar además, después del secado físico, incluso antes del curado por radiación recubrimientos sin adhesivo y, por lo tanto, garantizar una transformación sin problemas en los sistemas de recubrimiento mediante un curado suficientemente alto. El curado se puede medir por diversos métodos conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo, por medio de la dureza del péndulo.

[0006] Las resinas epoxi-acrilato utilizadas en el marco de la presente invención son de naturaleza hidrófoba, que se manifiesta en que no es auto-dispersante a 25 °C en agua.

[0007] Cabe señalar que el término "dispersión" se usa en el marco de la presente invención. Dentro del contexto de la presente invención, este término también abarca el término emulsión. De ahí se deduce que en el marco de la presente invención no es una distinción académica entre los términos dispersión y emulsión. Más bien, en la presente invención, se trata de "almacenar" sustancias en un medio acuoso, donde se puede realizar por medio de una dispersión o una emulsión. Por consiguiente, se habla de dispersión, dispersar, dispersante, etc., para referirse a una terminología uniforme; no obstante, siempre significan dispersión y/o emulsión, dispersar y/o emulsionar, dispersante y/o emulsionante, etc. Evidentemente, el uso de esta terminología proporciona una mejor legibilidad. Los términos dispersión O/W (dispersión de aceite en agua) y dispersión W/O (dispersión de agua en aceite) incluyen lógicamente también emulsiones O/W (emulsiones de aceite en agua) o emulsiones W/O (emulsiones de agua en aceite).

[0008] Adicionalmente, es necesario aclarar que el término "ácido acrílico", en el contexto de la presente invención, incluye tanto ácido acrílico como ácido metacrílico o mezclas de ácido acrílico y metacrílico. De nuevo, la terminología utilizada ofrece simplificación lingüística.

5 [0009] En el marco de la presente invención, se entiende que el valor HLB es la definición clásica de Griffin. Para este se aplica la fórmula:

$$\text{HLB} = 20 * (1 - M1 / M)$$

10 donde M1 es la masa molar de la parte hidrofóbica de la molécula y M es la masa molar de la molécula completa.

15 [0010] El término grupo oxirano, usado en el marco de la presente invención, corresponde exactamente a lo que entiende un experto en la materia en química orgánica: un grupo oxirano es un grupo oxaciclopropano. Los grupos oxirano también se conocen en la literatura como "grupos epóxidos", porque los epóxidos son compuestos que contienen grupos oxirano. Los compuestos (A) contienen grupos oxirano. Los compuestos (B) no contienen grupos oxirano. Los compuestos (C) tampoco contienen grupos oxirano.

20 [0011] Los grupos funcionales pueden posicionarse "terminalmente" o "internamente" en moléculas orgánicas. "Terminal" significa que un grupo se encuentra al final de una cadena de carbono, es decir, es terminal. "Interno" significa que un grupo se encuentra en un lugar en la molécula que no es terminal. Esta nomenclatura, bien conocida por los expertos, para designar la posición de grupos funcionales, también se usa en el marco de la presente invención.

25 [0012] Sorprendentemente, se ha descubierto que un sistema coordinado de dispersante acrílico y resina epoxi-acrilato, donde la temperatura de inversión de fase del sistema acuoso es superior a 50°C, consiguió cumplir de manera excelente en todos los sentidos con los requisitos mencionados anteriormente con respecto a la estabilidad de almacenamiento de la dispersión resultante y la falta de adhesivo de recubrimientos secados físicamente, pero todavía no curados por radiación.

30 [0013] Las dispersiones según la invención se caracterizan, además, por una buena manejabilidad y aplicabilidad (= incorporación en sistemas que pueden usarse en aplicaciones) y son adecuadas para recubrir una amplia variedad de sustratos, en particular, madera, plásticos, metales, papel, cartón, vidrio, cerámica, cuero y textiles, mediante pulverización, fundición, laminado, racleado, cepillado e inmersión.

35 [0014] En primer lugar, el objeto de la invención se refiere a dispersiones acuosas de epoxi-acrilato curables por radiación que incluyen:

(a) una resina epoxi-acrilato (P *), con al menos 2 grupos acrilato por molécula, donde dicha resina epoxi-acrilato no es auto-dispersante a 25 °C en agua, y

40 (b) un dispersante (D *), con al menos 1 grupo acrilato por molécula,

donde estas dispersiones se obtienen

al transformar por primera vez en una primera fase (i)

45 • uno o más compuestos (A) seleccionados del grupo de compuestos no iónicos, que tienen un valor HLB de menos de 12 y contienen al menos dos grupos oxirano por molécula,

• con uno o más compuestos (B) seleccionados del grupo de compuestos no iónicos, que tienen un valor HLB en el rango de 12 a 20 y contienen al menos un grupo H ácido (ZH) por molécula

50 – si es necesario en presencia de un catalizador, donde los compuestos (A) y (B) se usan en una relación de equivalencia EpO (A): ZH (B) en el rango de 1,3: 1 a 400: 1,

al transformar la mezcla de reacción resultante, en una segunda fase (ii)

55 • con uno o más compuestos no iónicos, que tienen un valor HLB de menos de 12 y contienen al menos dos grupos oxirano por molécula (compuestos A) y

• con uno o más compuestos (C) seleccionados del grupo de compuestos no iónicos, que tienen un valor HLB de menos de 12 y que contienen al menos dos grupos H ácido por molécula,

60 – si es necesario en presencia de un catalizador, donde los compuestos (A) y (C) se usan en una relación de equivalencia EpO (A): ZH (C) en el rango de 1,1: 1 a 20: 1,

al transformar la mezcla de reacción resultante, en una tercera fase (iii)

- con ácido acrílico abriéndose el anillo de todos los grupos epoxi, si es apropiado en presencia de un catalizador.

5 al dispersar en agua la mezcla de reacción resultante, en una cuarta fase (iv).

[0015] Se establece expresamente que la expresión "la mezcla de reacción resultante", utilizada varias veces con anterioridad, se refiere en cada caso a la mezcla presente al final de la reacción que tiene lugar en la fase respectiva del proceso. La expresión "la mezcla de reacción resultante" siempre se usa en este sentido en la presente invención.

[0016] En una forma de realización, la cantidad de dispersante (D *), basada en la cantidad de resina epoxi-acrilato (P *), aumenta como máximo 10% en peso.

15 [0017] Las dispersiones según la invención tienen las siguientes ventajas:

- Los recubrimientos producidos a partir de estas a través de curado por radiación presentan una resistencia térmica y química extraordinariamente buena.
- Los recubrimientos producidos a partir de estas a través de curado por radiación presentan un excelente brillo.
- Los recubrimientos producidos a partir de estas a través de curado por radiación presentan una dureza excelente, mejor que la de los sistemas basados en acrilato de uretano. Antes del curado por radiación, los recubrimientos ya muestran un curado bastante bueno por secado puramente físico, es decir, ya conducen a recubrimientos sin adhesivo incluso antes del curado por radiación.
- Los recubrimientos producidos a partir de estas a través de curado por radiación presentan una alta densidad de reticulación. En otras palabras, se crea una red integral durante el curado.
- Pueden tener un contenido muy alto en sólidos. Se prefieren valores en el rango de 10 a 70% en peso, y en particular de 25 a 60% en peso, del contenido de sólidos de las dispersiones acuosas basadas en la dispersión total. El alto contenido en sólidos tiene la ventaja de que se debe evaporar menos agua durante el curado, lo que mejora la velocidad de curado y reduce el consumo de energía para la evaporación del agua.
- A diferencia de los acrilatos de poliuretano, que generalmente se hacen ligeramente básicos con aminas en los valores de pH en el rango de 7-8 y, por lo tanto, se dispersan iónicamente y, en consecuencia, son muy sensibles a las fluctuaciones de pH, lo que se refleja en la inestabilidad de las dispersiones igual que por la formación indeseable de olores por la amina liberada, las dispersiones de epoxi-acrilato no iónicas, según la invención, son relativamente insensibles a las oscilaciones del pH.
- La temperatura mínima de formación de una película es inferior a 20°C, por lo que es posible la formación de una película homogénea a temperaturas moderadas sin la necesidad de agregar expresamente un agente coalescente.
- La estabilidad coloidal es muy alta. Esto no solo se refleja en la buena estabilidad del almacenamiento ya mencionada en las condiciones estándar (al menos tres meses, y preferiblemente al menos 6 meses a 25 °C), sino que también está claro que las condiciones de almacenamiento aún más estrictas no afectan negativamente a las dispersiones: Por ejemplo, las investigaciones del solicitante han demostrado que el almacenamiento a 60 °C durante 30 días o múltiples cambios cíclicos de temperatura en el rango de 4° C a 60 °C deja las dispersiones prácticamente sin cambios (el indicador es que los valores D50 del tamaño de partícula y la viscosidad no cambió significativamente para estas condiciones de prueba).

[0018] Para una mejor comprensión de la presente invención, se indica lo siguiente:

55 Se trata de producir dispersiones acuosas de epoxi-acrilatos, donde estas dispersiones tengan las propiedades positivas mencionadas en la tarea. Por consiguiente, las dispersiones acuosas de epoxi-acrilato según la invención, contienen, en términos globales, agua, epoxi-acrilato (P *) y dispersante (D *). La abreviatura (P *) para el epoxi-acrilato se elige porque los epoxi-acrilatos son polímeros.

60 En el proceso de producción de las dispersiones acuosas de epoxi-acrilato, según la invención, son importantes tres compuestos de síntesis: Los compuestos (A) son, por un lado, compuestos para el dispersante (D *) y, por otro lado, para el polímero (P *). Los compuestos (B) que contienen un elemento estructural hidrófilo son compuestos para el dispersante (D *). Los compuestos (C) son compuestos para el polímero (P *).

[0019] A partir de la reacción de A y B se forma una primera fase del dispersante (D *), que se puede representar esquemáticamente mediante la ecuación química $A + B \rightarrow D$. Es fundamental en el contexto de la presente

invencción que esta reacción tenga lugar en una fase de reacción separada. Se lleva a cabo en la fase (i). Dado que A se usa en exceso en la fase (i), la mezcla de reacción resultante ex (i) contiene una mezcla de A y D. Por (D *) se entiende el dispersante presente en la dispersión finalizada que se caracteriza por la funcionalidad de acrilato; en contraste, se entiende que (D) hace referencia a una forma no acrílica correspondiente que está presente al final de la fase (i).

[0020] A partir de la reacción de A y C se forma una primera fase del polímero que se dispersa, que se puede representar esquemáticamente mediante la ecuación de reacción $A + C \rightarrow P$. Esta reacción se lleva a cabo en la fase (ii). Dado que en la fase (ii) se usa la mezcla obtenida en la fase (i) (es decir, A + D), también sería posible escribir de manera más precisa $A + C + D \rightarrow P + D + D$ para la fase (ii). En este caso, D aparece a ambos lados de la ecuación de reacción, donde expresa que D, que efectivamente se produjo en la fase (i), permanece prácticamente sin cambios en la fase (ii), pero en cierta medida se oligomeriza, donde se obtiene D. Dado que A se usa en exceso en la fase (ii), la mezcla de reacción resultante ex (ii) contiene una mezcla de A, P, D y D'.

[0021] Por (P *) se entiende que el polímero presente en la dispersión finalizada se caracteriza por la funcionalidad de acrilato; en contraste, se entiende que (P) hace referencia a la forma no acrílica correspondiente, y se considera que (P *) se forma por acrilación de (P) en la fase (iii). De manera similar, (D *) se forma por acrilación de (D) y (D') en la fase (iii).

[0022] En una forma de realización, la fase (iv) se lleva a cabo en dos subfases, a saber, de la siguiente manera: la mezcla de reacción obtenida en la fase (iii)

- se dispersa en la fase (iv-a) en agua para formar una dispersión W/O,
- y la dispersión W/O resultante en una fase (iv-b), si se desea, con la adición de más agua, hasta que la temperatura de inversión de fase se enfríe, donde se produce una dispersión O/W. Preferiblemente, en este caso, la temperatura de inversión de fase es superior a 50 °C.

[0023] Las fases (i) y (ii) se llevan a cabo principalmente bajo una atmósfera de gas inerte, en particular nitrógeno.

[0024] El intermedio obtenido al final de la fase (i), es decir, la mezcla de reacción obtenida al final de la fase (i), puede llenarse mientras tanto, preferiblemente bajo un gas protector tal como por ejemplo nitrógeno, y almacenarse en la fase (ii) antes del procesamiento adicional; sin embargo, el intermedio también se puede procesar de inmediato, es decir, llevarse inmediatamente a la fase (ii). Las fases (ii) a (iv) se llevan a cabo principalmente en el mismo reactor, pero no necesitan ser idénticos al reactor de la fase (i).

[0025] La fase (i) se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas en el rango de 90 a 150 ° C y, en particular, de 120 a 150 ° C, preferiblemente en presencia de un catalizador. La reacción de la fase (i) finaliza cuando se han consumido los grupos H ácido de los compuestos (B), es decir, han reaccionado a la apertura de anillo de los grupos oxirano presentes en el sistema. Esto se puede reconocer fácilmente por el hecho de que el contenido de epóxido de la mezcla ya no disminuye. Por lo tanto, el desarrollo de la reacción puede controlarse de una manera simple mediante el contenido de epóxido. Una vez que se alcanza el contenido de epóxido deseado, la mezcla de reacción se enfría, razonablemente a una temperatura a la que la mezcla todavía es líquida. En esta forma líquida, la mezcla puede almacenarse durante un tiempo prolongado, que debe entenderse como un período de hasta aproximadamente 12 meses, antes de continuar elaborándose en la fase (ii). En este caso, puede ser útil diluir la mezcla de reacción obtenida de (i) añadiendo una cantidad adicional de compuesto (A) y continuar enfriándose de esta manera, porque el enfriamiento puro sin dilución haría que la mezcla se solidificara. Esto asegura que la mezcla diluida de esta manera durante el almacenamiento permanezca por un lado, líquida y, por otro lado, permanezca químicamente estable, para que se eviten otras reacciones no deseadas dentro de la mezcla. Se menciona expresamente que la cantidad de (A), que se agrega a la mezcla de reacción final de la fase (i) para fines de dilución, no debe considerarse para la relación de equivalencia indicada anteriormente con respecto a la fase (A), pero sí para la relación de equivalencia indicada con anterioridad con respecto a la fase (ii).

[0026] En la fase (i), como ya se ha indicado anteriormente, los compuestos (A) y (B) se usan en una relación de equivalencia EpO (A): ZH (B) en el rango de 1,3: 1 a 400: 1. El término "EpO (A)" hace referencia a los grupos oxirano de los compuestos (A). El término "ZH (B)" indica de manera adecuada los grupos H ácido de los compuestos (B). En una forma de realización, en la fase (i), los compuestos (A) y (B) están en una relación de equivalencia de EpO (A): ZH (B) en el rango de 1,5: 1 a 50: 1. Se prefiere, preferiblemente, usar los compuestos (A) y (B) en una relación de equivalencia EpO (A): ZH (B) en el rango de 10: 1 a 40: 1 y, en particular, 15: 1 a 30: 1, donde se prefiere, en especial, una relación de aproximadamente 20: 1.

[0027] Aunque el término equivalente es conocido por el experto en el campo de la química de polímeros en el presente documento, a continuación se muestra lo que se entiende por esto para una mejor claridad. El término equivalente debe entenderse en el sentido habitual y se centra en los grupos reactivos de moléculas disponibles. Por ejemplo, 1 mol de un monoalcohol contiene 1 mol de grupos OH; 1 mol de un diol contiene 2 moles de grupos OH, 1 mol de un triol contiene tres moles de grupos OH, etc. De manera similar, 1 mol de un éter

diglicídico (funcionalidad EpO = 2) contiene 2 moles de grupos glicídico y, por tanto, grupos oxirano. Por ejemplo, un éter diglicídico (A) y un compuesto (B) deben hacerse reaccionar entre sí de tal manera que los compuestos utilizados tengan una relación específica con respecto a los anillos de oxirano o grupos OH, por lo tanto, en lugar de relaciones de peso o moles, es aconsejable ajustarse a las relaciones de los grupos reactivos. Esta relación EpO (A): ZH (B) se denomina relación de equivalencia. En términos generales, la relación de equivalencia es la relación numérica de grupos reactivos definidos en los reactivos utilizados. Para una mayor claridad, se explica de manera adicional, mediante un ejemplo práctico, cómo determinar una relación de equivalencia de una manera simple. Se juntan entre sí, en el sentido de la teoría según la invención,

- 3 moles de éter diglicídico de bisfenol a (funcionalidad EpO = 2) con 2 grupos oxirano por molécula y
- 1 mol de un polietilenglicol (funcionalidad OH = 2) con dos grupos OH por molécula,

por lo que

- el éter diglicídico de bisfenol a utilizado contiene 6 mol de grupos oxirano y
- el PEG utilizado contiene 2 mol de grupos OH.

La relación numérica de los grupos oxirano del éter diglicídico de bisfenol A con respecto a los grupos OH del polietilenglicol es, por lo tanto, 6: 2 o 3: 1.

[0028] En la fase (ii), los compuestos (A) y (C) se colocan en una relación de equivalencia EpO (A): ZH (C), en el rango de 1.1: 1 a 20: 1, preferiblemente 1.1: 1 a 10: 1 y especialmente 1.5: 1 a 5: 1,. Se prefiere, especialmente, usar los compuestos (A) y (C) en una relación de equivalencia EpO (A): ZH (C) en el rango de 1,5: 1 a 3: 1 y, en particular, 18: 1 a 2,2: 1, donde se prefiere, en especial, una relación de aproximadamente 2: 1. Cabe señalar expresamente que con estos datos sobre la relación de equivalencia en la fase (ii) con respecto a los compuestos (A) se refiere a la cantidad total de compuestos (A) que se utilizan en la fase (ii), a esta cantidad total llevan los compuestos (A), derivados de la mezcla de reacción obtenida al final de la reacción de la fase (i) igual que los compuestos (A), que se añaden adicionalmente según sea necesario después de completar la reacción para fines de dilución e igualmente los compuestos (A) que se dosifican adicionalmente en la fase (ii). En otras palabras, la cantidad total de los compuestos (A) que se utilizan en la fase (ii) a tener en cuenta para dichas relaciones de equivalencia (A): (C), se calcula a partir del contenido residual de (A) obtenido al final de la fase (i), más la cantidad de (A) que se agrega adicionalmente según sea necesario después de completar la reacción (i) para fines de dilución, más la cantidad de (A) que se añade de manera adicional a la fase (ii).

[0029] La fase (ii) se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas en el rango de 120 °C a 190 °C y, en particular, de 140 °C a 170 °C, preferiblemente en presencia de un catalizador.

[0030] La reacción de la fase (ii) finaliza cuando los grupos H ácido de los compuestos (C) se consumen, es decir, han reaccionado mediante la apertura del anillo de los grupos oxirano presentes en el sistema. Esto se puede reconocer fácilmente por el hecho de que el contenido de epóxido de la mezcla ya no disminuye.

[0031] En una forma de realización, la fase (iii), es decir, la acrilación, se lleva a cabo en una atmósfera que contiene oxígeno, en particular aire, y en presencia de un inhibidor. Con respecto a la acrilación, es posible utilizar de otra manera cualquiera de las técnicas conocidas por los expertos en la materia. En la fase (iv) la atmósfera no es crítica. Si la acrilación se lleva a cabo en una atmósfera que contiene oxígeno, en particular aire, y en presencia de un inhibidor, la atmósfera que contiene oxígeno introducida, en particular aire, se mantiene preferiblemente en la fase (iii). La acrilación en la fase (iii) se lleva a cabo mediante ácido acrílico y/o ácido metacrílico. En una forma de realización particularmente preferible, solo se usa ácido acrílico.

[0032] En la fase (iv), si se desea, se puede agregar un aditivo reductor de la viscosidad, ya que la inversión de fase generalmente va acompañada de un aumento significativo de la viscosidad.

[0033] Los disolventes orgánicos de bajo peso molecular, en particular un peso molecular inferior a 350, son especialmente adecuados como reductores de la viscosidad. Los disolventes de este tipo, además de su función reductora de la viscosidad, provocan la hidrofiliación adicional de la fase orgánica y ayudan a dispersar la resina epoxi-acrilato (P). Etoxipropanol, propoxipropanol o isopropanol son ejemplos de disolventes adecuados. Si se desea, estos disolventes orgánicos ligeramente volátiles de la dispersión finalizada se pueden eliminar de nuevo, de manera parcial o total, , por ejemplo, mediante extracción al vacío.

[0034] Si se desea, también es posible utilizar acrilatos monofuncionales o multifuncionales de baja viscosidad como reductores de la viscosidad en lugar de disolventes orgánicos.

[0035] La cantidad de aditivos reductores de la viscosidad, que se añaden si se desea en la fase (iv), asciende como máximo 10% en peso y preferiblemente como máximo 6,5% en peso (cada uno está basado en la dispersión total).

[0036] La producción de la dispersión acuosa según la invención que incluye (a) resina epoxi-acrilato (P *) y (b) dispersante (D *) se lleva a cabo principalmente de manera que la dispersión tenga un contenido de sólidos en el rango de 10 a 70% en peso y en particular de 25 a 60% en peso %, basado en la dispersión total.

5 [0037] Cabe destacar nuevamente que la gestión del proceso de múltiples fases y las condiciones del entorno asociadas son decisivas para el éxito de la presente invención. Solo a través de esta combinación especial de características, que no se revela ni sugiere directa e inequívocamente en la WO 2006/056331 nombrada, se logra la solución de la tarea mencionada anteriormente.

10 [0038] En particular, las dispersiones de epoxi-acrilato según la WO 2006/056331 tienen una estabilidad de almacenamiento insuficiente. De esta manera, por ejemplo, la dispersión según el ejemplo 2 de la WO 2006/056331 A1 es estable al almacenamiento solo a corto plazo (menos de 10 días) a 25 °C y, por lo tanto, dista mucho de conseguir el objeto de la presente invención, según la cual debe proporcionarse una estabilidad de almacenamiento de las dispersiones de epoxi-acrilato de al menos 3 meses a 25 °C. La estabilidad de almacenamiento se correlaciona según las investigaciones del solicitante, además de la temperatura de inversión de fase importante para la fase (iv). Por lo tanto, esto puede considerarse como un indicador de que la composición de las dispersiones según la presente invención y según la WO 2006/056331 son diferentes. Por tanto se puede deducir de la sección de ejemplos que la dispersión según la invención (ejemplo 1) tiene una temperatura de inversión de fase de 60 °C, mientras que en el ejemplo comparativo (ejemplo 2) la temperatura de inversión de fase es de solo 30 °C. Esto se correlaciona con una excelente estabilidad de almacenamiento de la dispersión del ejemplo 1 (más de 6 meses) y una muy mala estabilidad de almacenamiento de la dispersión del ejemplo 2 (menos de 10 días).

25 [0039] El hecho de que la composición de epoxi-acrilato, según la presente invención y según la teoría de la WO 2006/056331, donde la reacción de un recipiente se lleva a cabo como se muestra en los ejemplos, sean diferentes, se refleja no solo en la diferencia ya mencionada en la temperatura de inversión de fase, sino también en las propiedades más diversas de las dispersiones. En este caso se hace referencia a la sección de ejemplos de la presente solicitud, donde se demuestra que la teoría de la presente invención conduce a las siguientes ventajas en comparación con la teoría de la WO 2006/056331:

- aumento repentino y extremadamente fuerte en la estabilidad de almacenamiento de la dispersión
- aumento repentino y extremadamente fuerte del curado de los recubrimientos basado en las dispersiones de epoxi-acrilato después del secado físico y antes del curado por UV.

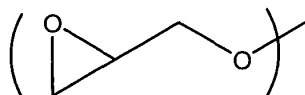
35 A los compuestos (A)

[0040] Los compuestos (A) se seleccionan del grupo de compuestos no iónicos que tienen un valor HLB de menos de 12 y contienen al menos dos grupos oxirano por molécula.

40 [0041] Los grupos oxirano en los compuestos (A) pueden estar dispuestos terminal o internamente con respecto a su posición. Los grupos oxirano son principalmente terminales.

45 [0042] En una forma de realización, se seleccionan aquellos compuestos (A) que se pueden obtener por reacción de compuestos correspondientes que contienen al menos dos dobles enlaces C = C por epoxidación.

[0043] En una forma de realización, los compuestos (A) se seleccionan del grupo de compuestos de glicidilo que tienen una funcionalidad de al menos 2. Se trata de compuestos que tienen dos o más grupos glicidilo por molécula, es decir, grupos que se caracterizan por la siguiente fórmula:



55 [0044] El grupo reactivo dentro del grupo glicidilo es el anillo de oxirano (EpO). Dos compuestos glicidílicos particularmente atractivos están dentro del alcance de la presente invención:

- Éteres glicidílicos, que normalmente se preparan mediante la reacción de polioles con epiclorhidrina.
- Ésteres glicidílicos, que se pueden obtener, por ejemplo, mediante la reacción de ácidos policarboxílicos con epiclorhidrina.

[0045] Los grupos glicidilo en los compuestos (A) pueden posicionarse terminal o internamente con respecto a su posición. Los grupos glicidilo son principalmente terminales.

[0046] Los éteres glicidílicos se usan principalmente como compuestos glicidílicos (A), en concreto, compuestos de epóxido alifático, cicloalifático o aromático o mezclas de los mismos.

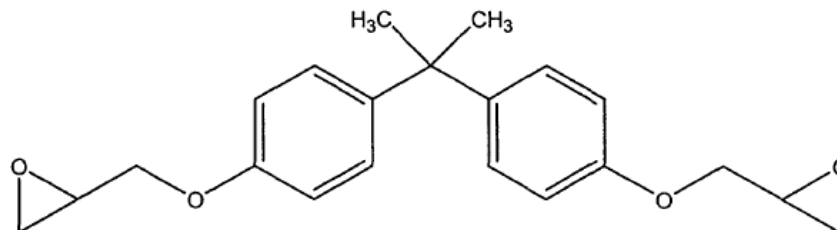
[0047] Los ejemplos de éteres diglicidílicos polifuncionales adecuados que tienen una funcionalidad ≥ 2 son: éter diglicidílico de bisfenol A, éter diglicidílico de bisfenol A totalmente hidrogenado, éter diglicidílico de bisfenol F, éter diglicidílico de bisfenol A/F, resinas epoxi-novolaca, Cardanol® NC 514 (éter diglicidílico a base de cardanol de cardolite), éter triglicidílico de aceite de recino, éter diglicidílico de etilenglicol, 1,4 éter diglicidílico de butandiol, 1,6 éter diglicidílico de hexandiol, 1,4 éter diglicidílico de ciclohexanodimetanol, éter diglicidílico de neopentiglicol, éter triglicidílico de trimetilolpropano, éter triglicidílico de trimetiloetano, éter triglicidílico de glicerol propoxilado, éter triglicidílico de glicerol y éter tetraglicidílico de pentaeritritol.

[0048] Los ejemplos de ésteres glicidílicos polifuncionales adecuados que tienen una funcionalidad ≥ 2 son: éster diglicidílico de dímero de ácido graso, éster diglicidílico de ácido hexahidroftálico.

[0049] Los ejemplos de epóxidos polifuncionales adecuados que tienen una funcionalidad ≥ 2 son: aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado, éster metílico de ácido graso de aceite de linaza epoxidado, dióxido de limoneno, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato, Bis-(3,4-epoxiciclohexilmetil)-adipato.

[0050] En una forma de realización se usan éteres glicidílicos difuncionales, es decir, compuestos que tienen dos grupos éter glicidílicos por molécula.

[0051] En una forma de realización preferida se utiliza éter diglicidílico de bisfenol A como compuesto (A).



(Éter diglicidílico de bisfenol A)

[0052] Los compuestos (A) son diferentes de los compuestos (B) y de los compuestos (C).

[0053] En una forma de realización, además de los grupos oxirano obligatorios, los compuestos (A) contienen adicionalmente uno o más grupos acrilato por molécula.

A los compuestos (B)

[0054] Los compuestos (B) se seleccionan del grupo de compuestos no iónicos que tienen un valor HLB en el rango de 12 a 20 y contienen al menos un grupo H ácido (ZH) por molécula. El valor HLB de los compuestos (B) se encuentra principalmente en el rango de 15 a 20.

[0055] Los compuestos (B) están libres de grupos oxirano.

[0056] En el contexto de la presente invención, se entiende que un grupo ácido H significa, para los compuestos (B) así como para los compuestos (C), un grupo que contiene un átomo de hidrógeno activo con Zerevitinov. Como es sabido, el hidrógeno unido a N, O o S se denomina hidrógeno activo Zerevitinov (a veces solo como "hidrógeno activo") cuando proporciona metano por reacción con yoduro de metilmagnesio, según un método descubierto por Zerevitinov. Ejemplos típicos de compuestos con hidrógeno activo Zerevitinov son compuestos que contienen grupos carboxilo, hidroxilo, amino, imino o tiol como grupos funcionales. En el contexto de la presente invención es de gran importancia que los grupos H ácido (ZH) puedan reaccionar con los anillos de oxirano (EpO) con la apertura de anillo. En el contexto de la presente invención, los grupos OH, los grupos SH, los grupos COOH y los grupos amina primarios o secundarios son particularmente preferidos como grupos H ácido de los compuestos (B).

[0057] A diferencia de los compuestos (C), que son de naturaleza hidrófoba, los compuestos (B) son sustancias hidrófilas.

[0058] Los grupos H ácido en los compuestos (B) pueden posicionarse terminal o internamente según su posición.

[0059] Los grupos H ácido son principalmente terminales. Se prefieren los compuestos (B) con dos grupos H ácido.

[0060] Cabe aclarar que los compuestos (B) son estructuralmente diferentes de los compuestos (C). La diferencia es que los compuestos (C) están libres de elementos estructurales hidrófilos que producen los valores HLB relativamente altos de los compuestos (B). Los elementos estructurales hidrofílicos (por ejemplo, compuesto de óxido de polialquileno o compuesto de azúcar, donde los compuestos de óxido de polialquileno) son esenciales para los compuestos (B), ya que estos son el factor que constituye la compatibilidad o solubilidad en agua de los dispersantes de la presente invención. Por consiguiente, los elementos estructurales hidrofílicos deben estar contenidos en los compuestos (B) en una cantidad tal que los compuestos que resultan de ellos por reacción con los compuestos (A), además de la acrilación posterior, sean dispersantes para los epoxi-acrilatos.

[0061] En una forma de realización, el punto de enturbiamiento (cloud point) de los compuestos (B) está por encima de 50 °C. El punto de enturbiamiento de un compuesto no iónico es la temperatura a la cual una solución acuosa de este compuesto comienza a separarse en dos fases, en una acuosa y otra con el compuesto no iónico y, por lo tanto, turbia. El punto de enturbiamiento se determina en el contexto de la presente invención mediante el método según DIN EN 1890.

[0062] Los ejemplos de compuestos no iónicos (B) adecuados con grupos H ácido y un valor HLB superior a 12 son los siguientes:

- polietilenglicol,
- copolímeros de bloque EO/PO, como Jeffamine® M-1000 y Jeffamine® M-2070 de Huntsman, Tetronic® 304, Tetronic® 904, Tetronic® 908, Tetronic® 1107 y Tetronic® 1307 de BASF y Synperonic® T/707 y Synperonic® T / 908 de Croda,
- copolímeros de bloque PO/ EO/ PO, como Jeffamine® ED-2003 de Huntsman y Pluronic® 10R5 y Pluronic® 10R5 de BASF,
- copolímeros de bloque EO/PO/EO, como Pluronic® F38, Pluronic® F68, Pluronic® F77, Pluronic® F87, Pluronic® F88, Pluronic® F98, Pluronic® F108, Pluronic® F127, Pluronic® P65, Pluronic® P84, Pluronic® P85, Pluronic® P104, Pluronic® P105, Pluronic® L35, Pluronic® L44 y Pluronic® L64 de BASF y los productos equivalentes de la gama Synperonic® PE de Croda,
- ésteres de sorbitán de polioxietileno, como Tween® 20, Tween® 21, Tween® 40, Tween® 60 y Tween® 80 de Croda,
- alcoholes de polioxietileno, como Brij® L23, Brij® S10, Brij® S20, Brij® S721, Brij® S100, Brij® O20, Brij® C10, Brij® C20, Synperonic® 13/9, Synperonic® 13/10, Synperonic® 13/12 y Synperonic® A20 de Croda,
- ésteres de ácidos grasos de polioxietileno, como Myrj® S40, Myrj® S50 y Myrj® S100 de Croda,
- alquilaminas de polioxietileno, como Atlas® 3789, Atlas® G-3780A, Crodamet® C-15 y Crodamet® T-15 de Croda,
- productos de reacción de compuestos que contienen grupos hidroxilo con óxidos de alquileno y compuestos obtenibles mediante la conversión de los grupos hidroxilo terminales de los productos de reacción de compuestos que contienen grupos hidroxilo con óxidos de alquileno en grupos amino.

[0063] Con respecto a la reacción de compuestos que contienen grupos hidroxilo con óxidos de alquileno, la etoxilación y la propoxilación son de particular importancia. Esto generalmente se realiza de la siguiente manera: en una primera fase, se ponen en contacto los compuestos deseados que contienen grupos hidroxilo con óxido de etileno y/u óxido de propileno y se coloca esta mezcla en presencia de un catalizador alcalino y temperaturas en el rango de 20 a 200 °C. De esta forma, se obtienen productos de adición de óxido de etileno (EO) y/u óxido de propileno (PO). Los productos de adición son preferiblemente aductos EO o aductos PO o aductos EO/PO para la combinación correspondiente que contiene grupos hidroxilo; en el caso de los aductos EO/PO, la adición de EO y PO puede realizarse estadísticamente o en bloques.

[0064] En una forma de realización, los compuestos (B) se seleccionan del grupo de compuestos no iónicos que, por un lado, contienen, de promedio, por molécula, de 5 a 300 unidades de óxido de alquileno y, por otro lado, contienen al menos dos grupos H ácido, donde los compuestos (B) contienen de promedio más unidades de óxido de etileno por molécula que la suma de todas las demás unidades de óxido de alquileno y los compuestos (B) contienen de promedio al menos 5 unidades de óxido de etileno por molécula. Los compuestos que son adecuados, como unidades de óxido de alquileno, son preferiblemente óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO) y óxido de butileno (BuO).

[0065] Se aplican las condiciones del entorno mencionadas anteriormente, según las cuales los compuestos (B)

- contienen de promedio, por molécula, más unidades de óxido de etileno que la suma de todas las demás unidades de óxido de alquileno y
- contienen de promedio al menos 5 unidades de óxido de etileno por molécula.

[0066] Preferiblemente, los compuestos (B) contienen de promedio de 20 a 300 por molécula y, en particular, de 50 a 250 unidades EO.

5 [0067] En una forma de realización, los compuestos (B) se seleccionan del grupo de copolímeros de bloque EO/PO que tienen grupos hidroxilo terminales y los copolímeros de bloque EO/PO que tienen grupos amino primarios o secundarios terminales; en este caso, esos tipos, cuyo valor HLB se encuentra en el rango de 15 a 20, son particularmente preferidos.

10 [0068] Los ejemplos de copolímeros de bloque EO/PO adecuados que tienen dos o más grupos hidroxilo terminales y copolímeros de bloque EO/PO que tienen al menos un grupo amino primario o secundario terminal son los grados Pluronic® F, Pluronic® P y Pluronic® L de BASF, Synperonic® PE calificaciones de Croda y Jeffamine® M y Jeffamine® ED grados de Huntsman.

15 [0069] En una forma de realización adicional, los compuestos (B) se seleccionan del grupo de compuestos no iónicos que contienen compuestos de azúcar como grupos hidrófilos. Se prefiere el grupo de Tweens, el éster de sorbitán de polioxietileno, cuyo compuesto de azúcar es un producto de deshidratación de sorbitol, de un alcohol de azúcar.

20 [0070] En una forma de realización, los compuestos (B) se seleccionan del grupo de sustancias de la estructura general $R^1-O-R^2-CH_2CH(R^3)-X$. Esto significa:

- R^1 es un grupo orgánico monovalente que tiene de 1-12 átomos C, que puede ser alifático, cicloalifático o aromático,
- R^2 es un grupo de polioxialquileo que se compone de 5-200 unidades de polioxialquileo, en particular unidades EO y/o PO,
- R^3 es hidrógeno o un radical alifático que tiene hasta 4 átomos C,
- X es un grupo OH o NH_2 .

30 Se aplican las condiciones del entorno mencionadas anteriormente, según las cuales los compuestos (B) contienen de promedio por molécula más unidades de óxido de etileno que la suma de todas las demás unidades de óxido de alquileo y contienen de promedio al menos 5 unidades de óxido de etileno por molécula. En una forma de realización, los compuestos (B) se seleccionan del grupo de compuestos de adición EO y/o PO a alcoholes grasos que tienen de 1 a 18 átomos C.

35 A los compuestos (C)

[0071] Los compuestos (C) se seleccionan del grupo de compuestos no iónicos que tienen un valor HLB de menos de 12 y que contienen al menos dos grupos H ácido (= tienen una funcionalidad ≥ 2) por molécula. Los compuestos (C) están libres de grupos oxirano. Los grupos H ácidos en los compuestos (C) pueden estar dispuestos terminal o molecularmente en los compuestos (C). Los grupos H ácido son preferiblemente terminales. Se prefieren los compuestos (C) con dos grupos ácidos H.

[0072] A diferencia de los compuestos (B), que son de naturaleza hidrófila, los compuestos (C) son sustancias hidrófobas.

45 [0073] Los valores HLB de los compuestos (C) se encuentran preferiblemente por debajo de 10.

[0074] Principalmente, los compuestos no contienen (C) ni bloques de óxido de polialquileo ni bloques de azúcar.

50 [0075] Los compuestos (C) pueden denominarse desde un punto de vista sintético como un extensor de cadena.

[0076] Los grupos H ácido, como ya se describió anteriormente para los compuestos (B) son grupos funcionales que pueden reaccionar con anillos de oxirano con la apertura de anillo. En el contexto de la presente invención, los grupos OH, grupos SiOH, grupos SH y grupos COOH se prefieren especialmente como grupos H ácido de los compuestos (C).

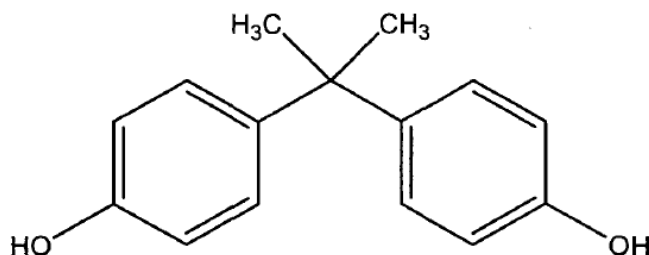
60 [0077] Los polioles adecuados que tienen una funcionalidad ≥ 2 son: bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, bisfenol F, 1,4 butanodiol, 1,6 hexanodiol, 1,8 octanodiol, 1,10 decanodiol, 1,12 dodecanodiol, dimerdol, trimetilolpropano, pentaeritritol, isosorbida, dietilenglicol, trietocolometano, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, copolímeros en bloque de etilenglicol y propilenglicol, 1,4 ciclohexanodimetanol y 1,6 ciclohexanodiol.

65 [0078] Los tioles adecuados que tienen una funcionalidad ≥ 2 son: etilenglicol-di-3-mercaptoacetato, etilenglicol-di-2-mercaptoacetato, hexanodiol, trimetilolpropano-tri-(2-mercaptoacetato), trimetilolpropano-tri-(3-mercaptoacetato), pentaeritritol-tetra-(2-mercaptoacetato) y pentaeritritol-tetra-(3-mercaptoacetato).

[0079] Los polisiloxanos hidroxifuncionales adecuados que tienen una funcionalidad ≥ 2 son: Dow Corning® 3-0133, Dow Corning® 3-0213, Dow Corning® 3-0113, Dow Corning® 3-0084, Dow Corning® 2-1273 y Dow Corning® 4-2737 de Dow Corning.

[0080] En una forma de realización, los compuestos (C) utilizados son polioles.
Se prefieren los dioles, especialmente aquellos con grupos OH terminales.

[0081] En una forma de realización preferida, se usa bisfenol A como compuesto (C).



(Bisfenol A)

Catalizadores

[0082] Si se desea, se puede usar en cada caso un catalizador en las fases (i) a (iii). En la fase (i), un catalizador es preferiblemente obligatorio.

[0083] Complejos de trifluoruro de boro-amina y alcóxidos de metales alcalinos son ejemplos de catalizadores adecuados en la fase (i).

[0084] Trifenilfosfina y yoduro de etiltripenilfosfonio son ejemplos de catalizadores adecuados en la fase (ii).

[0085] Trifenilfosfina, tiodiglicol, sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, trietilamina, N,N-dimetilanilina y N,N-dibencilmetilamina son ejemplos de catalizadores adecuados en la fase (iii).

Inhibidores

[0086] En la fase (iii) se lleva a cabo una acrilación. En este caso, en principio, se pueden usar todas las técnicas de acrilación conocidas por los expertos. En una forma de realización, las acrilaciones se llevan a cabo, dado el caso, en presencia de un catalizador, en presencia de un inhibidor y en una atmósfera que contiene oxígeno, tal como aire. 4-metoxifenol; fenotiazina; hidroquinona; 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; 2-terc-butil-4-hidroxianisol; fosfito de trifenilo y dinitrobenzoceno son ejemplos de inhibidores adecuados.

Uso

[0087] Las dispersiones según la invención se distinguen por una buena manejabilidad y aplicabilidad (= incorporación en sistemas que pueden usarse en aplicaciones) y son adecuadas para recubrir una amplia variedad de sustratos, en particular madera, plásticos, metales, papel, cartón, vidrio, cerámica, cuero, textiles, mediante pulverización, fundición, laminado, racleado, cepillado e inmersión.

[0088] Si se desea, las dispersiones de acuerdo con la invención pueden agregarse según se desee otros aditivos de recubrimiento adicionales, tales como fotoiniciadores, antiespumantes, desaireadores, agentes niveladores, absorbentes UV y estabilizadores de luz, pigmentos, tintes, cargas, aditivos reológicos, ceras, agentes mateantes, dispersantes, biocidas y agentes coalescentes.

[0089] Por lo tanto, un objeto adicional de la invención es el uso de las dispersiones acuosas de epoxi-acrilatos que se pueden obtener, como se describe anteriormente, como compuestos curables por radiación para sistemas de recubrimiento, tales como lacas pigmentadas y no pigmentadas y recubrimientos, así como pinturas y similares.

[0090] En particular, las dispersiones acuosas de los epoxi-acrilatos son adecuadas para recubrir madera, tanto como imprimación como acabado. En general, se observó una excelente adherencia a la madera.

Como acabado, también se caracterizan por un brillo muy alto y una buena resistencia química (por ejemplo, contra el ácido acético, el amoníaco y el etanol), así como una buena resistencia a los arañazos y a la abrasión.

Procedimiento

5

[0091] Otro objeto adicional de la invención es un procedimiento para preparar dispersiones acuosas de epoxi-acrilato, curables por radiación, que incluyen (a) una resina epoxi-acrilato (P *), con al menos 2 grupos acrilato por molécula, donde esta resina epoxi-acrilato no es auto-dispersante a 25 °C en agua y (b) un dispersante (D *) con al menos 1 grupo acrilato por molécula, donde

10

al transformar por primera vez en una primera fase (i)

- uno o más compuestos (A) seleccionados del grupo de compuestos no iónicos, que tienen un valor HLB de menos de 12 y contienen al menos dos grupos oxirano por molécula, con
- uno o más compuestos (B) seleccionados del grupo de compuestos no iónicos, que tienen un valor HLB en el rango de 12 a 20 y contienen al menos un grupo H ácido (ZH) por molécula

15

– si es necesario en presencia de un catalizador, donde los compuestos (A) y (B) se usan en una relación de equivalencia EpO (A): ZH (B) en el rango de 1,3: 1 a 400: 1,

20

al transformar la mezcla de reacción resultante, en una segunda fase (ii)

- con uno o más compuestos no iónicos que tienen un valor HLB de menos de 12 y contienen al menos dos grupos oxirano por molécula (compuestos A) y
- con uno o más compuestos (C) seleccionados del grupo de compuestos no iónicos que tienen un valor HLB de menos de 12 y que contienen al menos dos grupos H ácido por molécula,

25

– si es necesario en presencia de un catalizador, los compuestos (A) y (C) se usan en una relación de equivalencia EpO (A): ZH (C) en el rango de 1,1: 1 a 20: 1,

30

al transformar la mezcla de reacción resultante, en una tercera fase (iii)

– si es necesario en presencia de un catalizador con ácido acrílico con apertura de anillo de todos los grupos epoxi,

35

al dispersar en agua la mezcla de reacción resultante, en una cuarta fase (iv).

EJEMPLOS

40

1. Sustancias empleadas

[0092]

- **Pluronic® F 88**: copolímero de bloque EO/PO/EO difuncional con grupos hidroxilo terminales, peso molar de aproximadamente 11000, de la empresa BASF
- **D.E.R.™ 331™**: éter diglicídico de bisfenol A, de la empresa Dow Chemical
- **Anchor® 1040** curing agent: complejo de aminas modificado de trifluoruro de boro, de la empresa Air Products
- **Bisfenol A**: de la empresa Bayer MaterialScience
- **Trifenilfosfina**: de la empresa Arkema
- **4-metoxifenol**: de la empresa Acros Organics
- **Ácido acrílico**: estabilizado con 200 ppm de 4-metoxifenol, de la empresa BASF
- **Etoxipropanol**: de la empresa Brenntag
- **Chem® Res E 20**: éter diglicídico de bisfenol A, de la empresa Cognis
- **WUQ**: Producto de condensación de pentaeritritol propoxilado (5 unidades PO en promedio) con epiclorhidrina, de la empresa Cognis
- **Jeffamin® M-2070**: copolímero de bloque monofuncional EO/PO con grupo amina terminal, peso molar de aproximadamente 2000, de la empresa Huntsmann
- **Dispersión de acrilato de PU**: Bayhydrol® UV 2282, una dispersión de acrilato de poliuretano iónico curable por radiación de la empresa Bayer MaterialScience con 39% de sólidos y un pH de 7,4. Se usó como producto de referencia para la caracterización de las propiedades del material del ejemplo según la invención (compárese en el apartado de datos siguiente, en el número 3).

50

55

60

2. Métodos de medición y control

65

Índice de acidez: según NF EN ISO 660

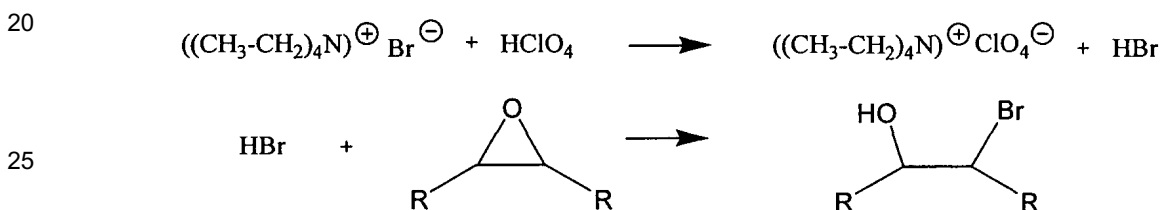
Viscosidad: determinada a 25 °C según ISO 3219

5 [0093] Todas las viscosidades se midieron a una velocidad de cizalla de 40 seg⁻¹ en un reómetro Bohlin C-VOR, de la empresa Malvern Instruments.

Contenido de epóxido

10 [0094] Para caracterizar el contenido de compuestos en grupos oxirano ("grupos epóxido") se llevó a cabo una titulación de epóxido. El número de epóxido resultante (% EpO) indica cuántos gramos de oxígeno de oxirano están contenidos en 100 gramos de una muestra.

15 [0095] La valoración se basa en el siguiente principio: se agrega una disolución que contiene exceso de bromuro de tetraetilamonio a la muestra que contiene anillos de oxirano. Posteriormente, la mezcla se titula con una disolución de ácido perclórico en ácido acético glacial, donde se libera una cantidad equimolar de bromuro de hidrógeno. El bromuro de hidrógeno reacciona con la apertura de anillo con los anillos de oxirano y forma la bromohidrina correspondiente.



30 [0096] El cristal violeta se usa como indicador. El análisis presupone la ausencia de agua, bases y aminas.

[0097] Se utilizaron los siguientes reactivos: (1) ácido perclórico 0,1-N (de la empresa Merck) en ácido acético glacial; (2) bromuro de tetraetilamonio (de la empresa Fluka), en forma de una disolución de 100 g de bromuro de tetraetilamonio en 400 ml de ácido acético glacial; (3) cristal violeta (de la empresa Merck); para preparar la disolución indicadora se disolvieron 0,2 g de violeta cristal en 100 ml de ácido acético glacial.

35 [0098] Procedimiento: se colocan de 0,2 a 0,5 g de la muestra que contiene anillos de oxirano se presentan en un matraz Erlenmeyer. La muestra se disuelve en 50 ml de acetona anhidra. Posteriormente se agregan 10 ml de disolución de bromuro de tetraetilamonio (ver arriba) y 3 gotas de disolución de cristal violeta (ver arriba). La mezcla se titula con una solución 0,1 N de ácido perclórico en ácido acético glacial. El punto final se alcanza tan pronto como el color cambie de azul a verde. Antes de llevar a cabo la titulación real, se realiza una prueba en blanco (esta no contiene ningún compuesto de oxirano) para descartar errores de medición.

[0099] Evaluación: el contenido de epóxido %EpO se calcula de la siguiente manera:

45

$$\% \text{EpO} = [(a-b) * 0,160] / E$$

a: = mililitro de disolución de HClO₄ 0,1n necesario para la titulación

b: = mililitro de disolución de HClO₄ 0,1n necesario en la prueba en blanco

E: = peso neto de la muestra en gramos.

50

Peso equivalente de epoxi

[0100] El peso equivalente de epoxi (PPE) se puede calcular a partir del número de epoxi (ver arriba) de la siguiente manera:

55

$$\text{PPE} = 16 * 100 / \% \text{EPO}$$

[0101] La dimensión del PPE es g/eq.

60 **Temperatura de inversión de fase**

[0102] Se tomó una muestra de la dispersión respectiva a una temperatura dada del reactor y se distribuyó una gota por medio de una varilla de vidrio en un vaso de precipitados con aproximadamente 300 a 400 ml de agua. En este caso, una distribución rápida y completa de la gota de la dispersión en agua indica la presencia de una

dispersión O/W y, por lo tanto, la temperatura de inversión de fase en cuestión. Si la gota no se dispersa, todavía hay una dispersión de W/O y la temperatura de inversión de fase aún no se ha alcanzado.

Valor de pH: a 25,0 °C según ISO 976

Contenido sólido: según ISO 3251

[0103] Se secaron 2 g de la dispersión para analizar durante 60 minutos a 125 °C en un horno de secado de aire circulante.

Distribución de tamaños de partículas

[0104] Las curvas de distribución del tamaño de partículas se determinaron mediante dispersión de luz dinámica a 25,0 °C usando un Mastersizer Hydro 2000M, de Malvern Instruments.

Estabilidad de almacenamiento

[0105] Las dispersiones para analizar se almacenaron en un recipiente de vidrio cerrado a una temperatura dada y, después del final del periodo de almacenamiento, se examinaron los cambios en el tamaño y distribución de las partículas, la viscosidad, la separación de fases y el comportamiento de sedimentación.

Preparación de muestras

[0106] Todas las pruebas de laboratorio para el curado UV se llevaron a cabo con aire usando un secador de banda UV M-40-2xl-R-TR-SLC-SO-Inert, de la empresa IST Metz, equipado con una lámpara de mercurio de media presión de 200 vatios/cm. La densidad de energía resultante se determinó usando un UV Power Puck, de la empresa Eit, mediante la suma de las respectivas densidades de energía de luz UV-A (320-390 nm), UV-B (280-320 nm), UV-C (250-260 nm) y UV-V (395-445 nm). Todas las propiedades relacionadas con el material y el uso se determinaron en base a mezclas de 99% en peso de la dispersión en cuestión y 1% en peso del fotoiniciador Irgacure® 184, de la empresa Ciba. Las películas correspondientes se prepararon mediante recubrimientos por cuchilla con el grosor de película deseado sobre el sustrato respectivo, después se secaron físicamente a 50 °C durante 10 minutos en un horno de aire circulante para eliminar el agua y más tarde se curaron completamente con UV a una densidad de energía de 1500 mJ/cm². Todas las películas se equilibraron a 25 °C durante 24 horas antes de cada medición.

Dureza del péndulo: según Persoz según ISO 1522

[0107] Para determinar la dureza del péndulo se produjeron películas que tenían un espesor de capa húmeda de 150 µm en láminas de acero laminadas en frío QD-36, de la empresa Q-Lab y se midieron según el procesamiento de muestra descrito anteriormente, incluido el curado por UV.

Brillo: según ISO 2813

[0108] Para determinar el brillo se produjeron películas con espesores de capa húmeda de 12 µm y 150 µm en las tarjetas de opacidad Forma 2A, de la empresa Leneta y se midieron mediante el procesamiento de muestra descrito anteriormente que incluye curado UV con el medidor de brillo microbrillo 60°, de la empresa BYK-Gardner.

Resistencia química: según DIN 68861-1

[0109] La resistencia química se determinó en sustratos de haya, que se pretrataron primero con un papel de lija con un granulado de óxido de aluminio P 180, después se recubrió con la respectiva mezcla de dispersión y fotoiniciador con un espesor de capa húmeda de 150 µm, se secaron físicamente y luego se curaron por UV. Después de lijar esta primera capa con un papel de lija con un granulado de óxido de aluminio P 320, se aplicó una segunda capa de la misma mezcla de dispersión y fotoiniciador que tenía un espesor de capa húmeda de 150 µm, se secó físicamente y se curó finalmente por UV. Más tarde se determinó la resistencia química según DIN 68861-1, después de que las muestras recubiertas se hubieran almacenado durante 1 semana a 25 °C para el acondicionamiento.

Adherencia al metal: según ISO 2409

[0110] Para determinar la adherencia al metal, se produjeron primero las películas con un espesor de capa húmeda de 150 micras en láminas de acero laminadas en frío QD-36, en láminas de acero fosfatadas con hierro S-36-I, en láminas de aluminio A-36 y láminas de aluminio cromado ALQ-36, de la empresa Q-Lab. Después del procesamiento de la muestra descrita anteriormente, incluido el curado por UV, la adherencia se determinó mediante prueba de adherencia de corte transversal con cinta Scotch® Crystal Clear, de 3M.

3. Ejemplos

Ejemplo 1 (según la invención)

Fase (i):

[0111] Se presentaron 14,852 kg de Pluronic® F 88 y 10,043 kg de D.E.R.™ 331™ en una atmósfera de nitrógeno en un reactor calentable y se calentaron a 100 °C mezclando lentamente hasta que se formó una masa fundida transparente. Posteriormente, se añadieron 0,11 kg del catalizador agente de curado Anchor® 1040 y se calentaron a 140 °C. La reacción se llevó a cabo de inmediato, donde la exotermia era baja. Cuando se alcanzó la temperatura de reacción de 140 °C, se tomó una muestra para determinar el contenido de epoxi y, más tarde, cada hora en el transcurso siguiente de la reacción. Después de alcanzar el contenido de epoxi deseado (después de aproximadamente 5 horas) en el rango de 2,86-2,96%, la EpO se enfrió inmediatamente y se añadió a 90 °C con fines de dilución pura 24,995 kg D.E.R.™ 331™. El producto final viscoso amarillento, ligeramente turbio, se filtró a 60 °C sobre una bolsa de filtro gruesa, ya que comenzó a cristalizar a partir de 40 °C y es sólido a temperatura ambiente. El producto final tenía una viscosidad de 3500 mPas a 40 °C y el peso equivalente de epoxi (PPE) era de 286 g/eq.

Fase (ii):

[0112] Se llenaron 37,51 kg de D.E.R.™ 331™, 13,75 kg del producto de la fase (i), 14,02 kg de bisfenol A y 0,078 kg del catalizador trifenilfosfina en un reactor calentable bajo una atmósfera de nitrógeno, y se mezclaron hasta lograr la homogeneización. Posteriormente, el contenido del reactor se calentó a 140 °C, donde la exotermia de la reacción calentó el contenido del reactor a aproximadamente 160 °C. Tras finalizar la reacción exotérmica, el contenido del reactor se mantuvo a 160 °C durante 0,5 h.

[0113] A continuación, se tomó una muestra para determinar el contenido de epoxi; una vez que este estaba en el rango de 2.80-3.20% de EpO, el contenido del reactor se enfrió a 90-95 °C. Al alcanzar 100 °C se añadieron 0,19 kg del inhibidor 4-metoxifenol y comenzó la introducción de aire en la mezcla de reacción.

Fase (iii):

[0114] Se disolvieron 0,37 kg del catalizador de trifenilfosfina en 9,06 kg de ácido acrílico y se añadió, mediante una dosificación, la mitad de esta disolución lentamente durante 10 minutos, después de alcanzar la temperatura deseada del contenido del reactor de 90 a 95 °C. Después de 2 horas de tiempo de reacción a 90-95 °C, la otra mitad se agregó de la misma manera. El contenido del reactor se mezcló de nuevo a 90 a 95 °C hasta que el contenido de epoxi había disminuido por debajo de 0,2% de EpO, donde el índice de acidez puede no ser inferior a 1 mg de KOH/g, lo que duró aproximadamente de 10 a 15 horas.

Fase (iv):

[0115] Posteriormente, se dosificaron 9,3 kg de etoxipropanol mezclando lentamente a 85 °C, se continuó mezclando 0,5 h y se añadieron rápidamente 11,36 kg de agua desionizada. Más tarde, el contenido del reactor se enfrió a 55 °C. Al bajar la temperatura, se formó una dispersión O/W mediante inversión de fase, que fue acompañada por un fuerte aumento de la viscosidad. La temperatura de inversión de fase fue de 60 °C. Después de alcanzar 55 °C, se continuó mezclando durante 0,5 h. Después, se agregaron lentamente 17,95 kg de agua desionizada durante un período de 1 hora, por lo que la viscosidad descendió bruscamente. Con posterioridad, se añadieron 35,91 kg de agua desionizada dentro de una hora más y se mezcló durante 1 hora más. A continuación, la dispersión de epoxi-acrilato resultante se filtró a través de un filtro DS 900, de la empresa SeitzSchenck.

[0116] El producto final tenía una viscosidad de 148 mPa.s a 25 °C y un valor pH de 6,51. Además, tenía un contenido en sólidos del 49,0% en peso y un tamaño de partícula medio D_{50} de 425 nm.

Ejemplo 2 (para la comparación)

[0117] A efectos de comparación, se preparó una dispersión de epoxi-acrilato, según la WO 2006/056331, de esta manera:

Se incorporaron 30,00 kg de Chem® Res E 20 y 0,046 kg de WUQ a un reactor calentable bajo una atmósfera de nitrógeno y se mezclaron hasta lograr la homogeneización. A continuación, se añadieron 7,35 kg de Jeffamine® M-2070, 7,70 kg de bisfenol A y 0,033 kg del catalizador trifenilfosfina, y el contenido del reactor se calentó a 150 °C, donde la exotermicidad de la reacción calentó el contenido del reactor de, aproximadamente, 165 a 170 °C. Tras finalizar la reacción exotérmica, el contenido del reactor se mantuvo de 165 a 170 °C durante 0,5 h. Posteriormente, se tomó una muestra para determinar el contenido de epoxi. Una vez que este se encontraba entre 2,80 y 3,20 % de EpO, el contenido del reactor se enfrió a 85-90 °C. Al alcanzar los 85-90 °C

se añadieron 0,13 kg del inhibidor 4-metoxifenol y comenzó la introducción de aire. En 0,5 h se añadió lentamente una mezcla de 0,37 kg del catalizador de trifetilfosfina y 9,55 kg de ácido acrílico a 85 a 90 °C mediante una dosificación. El contenido del reactor se continuó mezclando a 90-95 °C hasta que el contenido de epoxi disminuyó por debajo del 0,2% de EpO, donde el índice de acidez puede no quedar por debajo de 1 mg de KOH/g, lo que duró aproximadamente 10-16 horas, y después se añadieron 6,47 kg de etoxipropanol.

[0118] Después de enfriarse a 80 °C, se añadieron 8,87 kg de agua desionizada, con lo que disminuyó la viscosidad de la mezcla. Al bajar la temperatura, se formó una dispersión o/w mediante inversión de fase, que fue acompañada por un fuerte aumento de la viscosidad. La temperatura de inversión de fase fue de 30 °C. Después se mezcló a 30 °C durante 0,5 h. Posteriormente, se añadieron 36,76 kg de agua desionizada. La dispersión de epoxi-acrilato resultante se filtró a través de un filtro DS 900, de la empresa SeitzSchenck.

[0119] El producto final tenía una viscosidad de 450 mPa·s a 25 °C, un valor de pH de 5,7 y tenía un contenido en sólidos del 50,5% en peso y un tamaño medio de partículas D50 de 550 µm.

Características y ejemplos de uso

[0120]

Temperatura de inversión de fase

	Temperatura de inversión de fase
Ejemplo 1 (según la invención)	60 °C
Ejemplo 2 (para la comparación)	30 °C

[0121] El ejemplo según la invención muestra una temperatura de inversión de fase significativamente más alta que el ejemplo comparativo que no se basa en la invención, que está directamente relacionado con la estabilidad de almacenamiento. Mientras que el ejemplo según la invención tiene una excelente estabilidad de almacenamiento práctica de al menos 6 meses, la del ejemplo comparativo que no se basa en la invención es inferior a 10 días, lo que resulta completamente insuficiente para la aplicabilidad industrial. La estabilidad de almacenamiento insuficiente del ejemplo que no se basa en la invención se manifestó en una separación de fases claramente visible.

Estabilidad de almacenamiento

	Estabilidad de almacenamiento a 25 °C					
	1 día	10 días	28 días	2 meses	4 meses	6 meses
Ejemplo 1 (según la invención)	estable	estable	estable	estable	estable	estable
Ejemplo 2 (para la comparación)	estable	no estable	no estable	no estable	no estable	no estable

[0122] La determinación de la dureza del péndulo después del secado físico y antes del curado por UV dio como resultado, para el ejemplo, según la invención, una película ya sin adhesivo que aún no tiene las resistencias mecánicas y químicas de la película curada por UV, pero cuya estabilidad mecánica permite un procesamiento inmediato y sin problemas en los sistemas de recubrimiento. Por el contrario, el ejemplo que no se basa en la invención proporcionó, después del secado físico y antes del curado por UV una película tan adhesiva que la medición de la dureza del péndulo no fue posible, lo que impidió un procesamiento posterior rápido en los sistemas de recubrimiento. Las durezas del péndulo alcanzables después del secado físico y el curado por UV están a un nivel comparable, incluso cuando el ejemplo según la invención presenta aquí una pequeña ventaja.

Dureza del péndulo según Persoz

	Dureza del péndulo según Persoz	
	después del secado físico y antes del curado por UV	después del secado físico y después del curado por UV
Ejemplo 1 (según la invención)	53 segundos	268 segundos
Ejemplo 2 (para la comparación)	<5 segundos	259 segundos

[0123] Según la invención, la superioridad de la dispersión sobre la dispersión comparativa es mejor, con respecto a la dureza pendular, en órdenes de magnitud después del secado físico y antes del curado por UV.

[0124] Los siguientes datos ilustran: En el caso de las propiedades de uso, la dureza del péndulo y el brillo, la dispersión no iónica según la invención excede la dispersión de acrilato de poliuretano iónico, disponible comercialmente, utilizado como estándar en todos los criterios de evaluación.

5

Dureza del péndulo según Persoz

	Dureza del péndulo según Persoz	
	después del secado físico y antes del curado por UV	después del secado físico y después del curado por UV
Ejemplo 1 (según la invención)	53 segundos	268 segundos
Dispersión de acrilato de PU	26 segundos	247 segundos

Brillo

	Brillo	
	Ejemplo 1 (según la invención)	Dispersión de acrilato de PU
Espesor de película húmeda de 12 µm	101	87
Espesor de película húmeda de 150 µm	99	89

Resistencia química

	Tiempo de exposición	Ejemplo 1 (según la invención)	Dispersión de acrilato de PU
Disolución de ácido acético, 10% en peso	1 h	0	0
Disolución de amoníaco, 10% en peso	2 min	0	0
Disolución acuosa de etanol, 48% en volumen	1 h	0	0
Vino tinto	6 h	0	0
Café	16 h	0	0
Leche condensada, 10% grasa	16 h	0	0
Agua desionizada	16 h	0	0
Acetato de etilo, acetato de butilo, 1: 1 (% en volumen)	10 segundos	0	0
Mantequilla	16 h	0	0
Aceite de oliva	16 h	0	0
Mostaza	6 h	0	0

10

[0125] En el recubrimiento de madera para superficies de muebles de alta calidad, las resistencias químicas están definidas por la norma DIN 68861-1, donde, para aplicaciones exigentes cualitativas, se puede alcanzar el nivel 1 B, que corresponde a los tiempos de exposición de ciertos productos químicos enumerados en la tabla anterior. Los niveles de evaluación varían desde 5 = fuertes cambios ópticamente visibles de la superficie recubierta o destrucción hasta el nivel 0 = sin cambios ópticamente visibles de la superficie recubierta. La dispersión de acrilato de PU es conocida en el mercado de recubrimientos de madera por alcanzar el alto nivel 1 B. La dispersión de la presente invención también proporciona la misma resistencia química excelente que es indispensable en la industria del recubrimiento de madera.

15

20

Adherencia al metal

	Ejemplo 1 (según la invención)			Dispersión de acrilato de PU		
	inmediata	después de 24 h	después de 72 h	inmediata	después de 24 h	después de 72 h
Acero laminado en	0	0	0	4	2	0

ES 2 751 088 T3

frío						
Acero fosfatado con hierro	0	0	0	2	0	0
Aluminio	0	0	0	4	2	0
Aluminio cromado	0	0	0	0	0	0

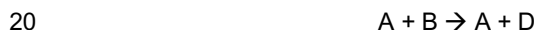
5 [0126] Una buena adherencia práctica a las superficies metálicas es generalmente muy difícil de realizar para sistemas adhesivos de curado por radiación sin aditivos especiales. Un criterio de prueba adecuado para la determinación de la adherencia es la prueba de corte transversal, cuyos niveles de evaluación van desde 5 = más del 65% de eliminación de película en los bordes del corte transversal hasta el nivel 0 = sin desprendimiento de película en los bordes del corte transversal. Mientras que la dispersión de acrilato de PU y la dispersión según la invención muestran una muy buena adherencia, ya directamente tras el curado por UV, en varios sustratos de aluminio y acero optimizados para la adherencia, también se debe constatar una excelente adherencia inmediata en los sustratos de aluminio y acero no pretratados solo para la dispersión según la invención. En la dispersión de poliuretano de acrilato la adherencia solo se desarrolla durante un período de varios días, por lo que no es posible otro procesamiento inmediato en este caso.

10

REIVINDICACIONES

5 1. Dispersiones acuosas de epoxi-acrilato curables por radiación que incluyen (a) una resina epoxi-acrilato (P *), con al menos 2 grupos de acrilato por molécula, donde dicha resina epoxi-acrilato no es auto-dispersante a 25 °C en agua, y (b) un dispersante (D *), con al menos 1 grupo acrilato por molécula, que incluye compuestos (A) seleccionados del grupo de compuestos no iónicos, que tienen un valor HLB de menos de 12 y que incluyen al menos dos grupos oxirano por molécula; compuestos (B) seleccionados del grupo de compuestos no iónicos, que tienen un valor HLB en el rango de 12 a 20 y que incluyen al menos un grupo H ácido (ZH) por molécula; y
10 que contienen por molécula al menos dos grupos H ácido, donde los compuestos (A), por un lado, son bloques para (D *) y, por otro lado, para (P *), los compuestos (B), que comprenden un elemento estructural hidrófilo son bloques para (D *) y los compuestos (C) son bloques para (P *), donde estas dispersiones se obtienen

- 15 • al transformar por primera vez en una primera fase (i): uno o más compuestos (A) con uno o más compuestos (B),
 - si es necesario en presencia de un catalizador, donde los compuestos (A) y (B) se usan en una relación de equivalencia EpO (A): ZH (B) en el rango de 1,3: 1 a 400: 1, donde se forma un precursor no acrilado (D) de (D*):



- al transformar la mezcla de reacción obtenida en la primera fase, en una segunda fase (ii) con uno o más compuestos (A) y con uno o más compuestos (C),
 - 25 – si es necesario en presencia de un catalizador, los compuestos (A) y (C) se usan en una relación de equivalencia EpO (A): ZH (C) en el rango de 1,1: 1 a 20: 1, donde un precursor no acrilado (P) de (P*) se forma de (A) y (C) y (D) se oligomeriza parcialmente, donde se forma (D'):



- 30 • al transformar la mezcla de reacción obtenida en la segunda fase, en una tercera fase (iii), si es necesario en presencia de un catalizador con ácido acrílico con apertura de anillo de todos los grupos epoxi, donde el acrilato (P*) se forma a partir del precursor (P) no acrilado y donde el precursor acrilado (D *) se forma a partir del precursor no acrilado (D) y el precursor oligomerizado (D '),
- al dispersar en agua la mezcla de reacción obtenida en la tercera fase en una cuarta fase (iv).

35 2. Dispersiones de epoxi-acrilato según la reivindicación 1, donde los compuestos (A) se seleccionan del grupo de éteres glicidílicos que incluyen dos o más grupos glicidílicos por molécula.

40 3. Dispersiones de epoxi-acrilato según la reivindicación 2, donde se usa éter diglicidílico de bisfenol A como compuesto (A).

45 4. Dispersiones de epoxi-acrilato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde los compuestos (B) están seleccionados del grupo de polietilenglicoles, copolímeros de bloque EO/PO, copolímeros de bloque PO/EO/PO y copolímeros de bloque EO/PO/EO.

5. Dispersiones de epoxi-acrilato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde los compuestos (C) están seleccionados del grupo de polioles que tienen dos o más grupos OH por molécula.

50 6. Dispersiones de epoxi-acrilato según la reivindicación 5, donde el bisfenol A se usa como compuesto (C).

7. Dispersiones de epoxi-acrilato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde en la fase (i) se usa un catalizador.

55 8. Dispersiones de epoxi-acrilato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde en la fase (i) los compuestos (A) y (B) se usan en una relación de equivalencia EpO (A): ZH (B) en el rango de 1.5: 1 a 50: 1.

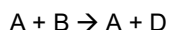
9. Dispersiones de epoxi-acrilato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde en la fase (ii) los compuestos (A) y (C) se usan en una relación de equivalencia EpO (A): ZH (C) en el rango de 1.8: 1 a 2.2: 1.

60 10. Uso de las dispersiones de epoxi-acrilato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como composiciones curables por radiación para sistemas de recubrimiento.

11. Uso según la reivindicación 10, donde las dispersiones de epoxi-acrilato se usan como recubrimiento de
65 madera, metal, papel o cartón.

12. Procedimiento para preparar dispersiones acuosas de epoxi-acrilato curables por radiación, que incluyen (a) una resina epoxi-acrilato (P*), con al menos 2 grupos acrilato por molécula, donde esta resina epoxi-acrilato no es auto-dispersante a 25 °C en agua, y (b) un dispersante (D*), con al menos 1 grupo acrilato por molécula,

- 5
- al transformar por primera vez en una primera fase (i): uno o más compuestos (A) seleccionados del grupo de compuestos no iónicos, que tienen un valor HLB de menos de 12 y contienen al menos dos grupos oxirano por molécula, con uno o más compuestos (B) seleccionados del grupo de compuestos no iónicos, que tienen un valor HLB en el rango de 12 a 20 y que contienen al menos un grupo H ácido (ZH) por molécula, si es necesario en presencia de un catalizador, los compuestos (A) y (B) se usan en una relación de equivalencia EpO (A): ZH (B) en el rango de 1,3: 1 a 400: 1, donde un precursor no acrilado (D) de (D*) se obtiene:
- 10



- 15
- al transformar la mezcla de reacción obtenida en la primera fase, en una segunda fase (ii) con uno o más compuestos no iónicos, que tienen un valor HLB de menos de 12 e incluyen al menos dos grupos oxirano por molécula (compuestos A), y con uno o más compuestos (C) seleccionados del grupo de compuestos no iónicos que tienen un valor HLB de menos de 12 y que contienen al menos dos grupos H ácido por molécula, si es necesario en presencia de un catalizador, los compuestos (A) y (C) se usan en una relación de equivalencia EpO (A): ZH (C) en el rango de 1,1: 1 a 20: 1, donde un precursor no acrilado (P) de (P*) se obtiene de (A) y (C), y (D) se oligomeriza parcialmente al crear (D`):
- 20



- 25
- al transformar la mezcla de reacción obtenida en la segunda fase, en una tercera fase (iii), si es necesario en presencia de un catalizador con ácido acrílico con apertura de anillo de todos los grupos epoxi, donde el precursor acrilado (P*) se obtiene del precursor no acrilado (D) y el precursor oligomerizado (D`),
 - al dispersar en agua la mezcla de reacción obtenida en la tercera fase, en una cuarta fase (iv).