(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 770 056**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/68	(2006.01)
C08G 18/48	(2006.01)
C08J 7/04	(2006.01)
C09D 175/08	(2006.01)
C09D 175/06	(2006.01)
C08L 75/08	(2006.01)
C08L 75/06	(2006.01)
C08G 18/67	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)
C09D 175/16	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.07.2015** **PCT/CN2015/085686**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2017** **WO17020159**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2015** **E 15899938 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019** **EP 3328912**

(54) Título: **Oligómeros de (met)acrilato de poliuretano y composiciones curables que comprenden dichos oligómeros**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.06.2020

(73) Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

(72) Inventor/es:

SHI, AIBIN;
OUYANG, LIUSHENG;
SHI, ZHENG;
YANG, QIAN y
FAN, MINGXIN

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 770 056 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

Oligómeros de (met)acrilato de poliuretano y composiciones curables que comprenden dichos oligómeros

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a oligómeros de (met)acrilato de poliuretano con estructura de tres bloques B-A-B, una composición de (met)acrilato de poliuretano suave al tacto, curable, particularmente por UV, que comprende dichos oligómeros, un método para producir dichos oligómeros de (met)acrilato de poliuretano y sus usos específicos en aplicaciones de revestimiento suave al tacto curables por UV.

2. Técnica anterior

Los productos con revestimiento suave al tacto son preferidos por los consumidores debido a su sensación suave y gomosa. Los fabricantes de productos electrónicos, bienes de consumo y vehículos son los mayores consumidores de revestimientos suaves al tacto. Además de su sensación táctil única, el revestimiento también debe presentar otra serie de propiedades que actúan constantemente cuando ocurren interacciones frecuentes entre los usuarios y la superficie del revestimiento. Las propiedades antes mencionadas incluyen adherencia robusta al sustrato, resistencia química mejorada, tal como al sudor humano y a los lápices de labios, excelente resistencia al rayado y no amarilleamiento, especialmente cuando se usan como revestimiento transparente.

Los poliuretanos a base de disolventes que usan poliéster o poliéter-polioles e isocianatos se utilizaron como la primera generación de revestimiento suave al tacto. Sin embargo, la creciente demanda de revestimientos más ecológicos ha llevado a los proveedores de revestimientos a proporcionar una nueva generación de dispersiones de poliuretanos 2K a base de agua. Mientras tanto, se está realizando un esfuerzo continuo para desarrollar revestimientos suaves al tacto de una parte (1K).

La patente de EE.UU. No. 6.254.937 describe una dispersión de poliuretano y poliurea-uretano reticulable a base de agua que comprende polioles diluibles en agua como segmento suave e isocianato aromático como segmento duro. Una dispersión de poliéster-uretano similar se describe en la patente de EE.UU. No. 6.414.079. Típicamente, estos sistemas de revestimiento requieren al menos 20 minutos de curado debido a su naturaleza de termocurado y a base de agua. No es conveniente para sistemas tales como dispositivos electrónicos que no pueden soportar temperaturas elevadas. Además, el equilibrio de la sensación suave al tacto con otras propiedades, tales como la resistencia al rayado es difícil de controlar.

La patente de EE.UU. No. 8.114.920 describe una composición de revestimiento de emulsión acuosa curable por UV que usa poliéster-poliol a base de acrilato de uretano que se puede usar para revestir diversos plásticos. El ciclo de curado se reduce considerablemente y el revestimiento se podía curar a temperatura ambiente. Sin embargo, la evaporación de agua limita la velocidad de curado y el ahorro de energía.

Los revestimientos suaves al tacto 1K, incluyendo los revestimientos curables por UV, se han ido desarrollando durante un largo período de tiempo. La patente de EE.UU. No. 8.889.785 describe un revestimiento de poliuretano 1K a base de disolvente basado en policarbonato-polioles e isocianatos. Incluso aunque la resistencia química ha mejorado considerablemente, la utilización de disolventes orgánicos plantea problemas medioambientales. El documento EP 2644668 A2 se refiere a una composición de revestimiento curable por UV que tiene una alta transmitancia y un bajo nivel de turbidez, excelente resistencia al rayado y capacidades de autocurado. Se prepara un oligómero de acrilato de poliuretano a partir de un prepolímero de isocianato orgánico, un hidroxiacrilato modificado con policaprolactona, un catalizador de estaño (es decir, dilaurato de dibutilestaño: DBTDL) y metiletilcetona. De acuerdo con EP 2644668 A2, el prepolímero de isocianato orgánico se prepara a partir de un trímero de HDI.

A pesar de los numerosos esfuerzos en el desarrollo de revestimientos suaves al tacto de nueva generación, sigue siendo un gran desafío proporcionar un sistema de revestimiento que sea de curado rápido, que ahorre energía, de resistencia química equilibrada y resistencia al rayado, especialmente una sensación suave al tacto superior. El objetivo principal de la presente invención es proporcionar un sistema de revestimiento de (met)acrilatos de poliuretano 1K curable por UV con algunas o todas las características mencionadas anteriormente.

Breve descripción de la invención

La invención se refiere en primer lugar a un oligómero de (met)acrilato de poliuretano, que tiene una estructura simétrica de tres bloques B-A-B, que comprende un bloque central de poliéter A unido por dos enlaces de uretano a dos bloques B hidrófobos terminales basados respectivamente en oligómeros de poliéster hidrófobos obtenidos a partir de polilactonas (preferiblemente policaprolactona), que tienen un grupo (met)acriloiloxi-alquileno terminal.

El segundo objeto de la invención se refiere a un método para preparar dicho oligómero de poliuretano en dos etapas.

Otro objeto de la invención se refiere a una composición curable que comprende dicho oligómero de poliuretano.

La invención abarca también los usos de dicho oligómero de poliuretano en aplicaciones suaves al tacto.

Finalmente, la invención abarca el revestimiento curado final obtenido del curado de dicho oligómero de poliuretano o de dicha composición curable.

Descripción detallada de la invención

El primer objeto de la presente invención es proporcionar una clase de nuevos oligómeros de (met)acrilato de poliuretano que sean útiles para revestimientos suaves al tacto. Estos oligómeros tienen una estructura simétrica de tres bloques B-A-B, que comprende un bloque central de poliéter A unido por enlaces químicos de dos moléculas de diisocianato, a dos bloques B hidrófobos terminales basados respectivamente en oligómeros de poliéster hidrófobos, que tienen un grupo (met)acriloiloxi-alquileno terminal.

Más particularmente, dicho oligómero de poliuretano tiene la siguiente fórmula general (I):

B-OCONH-R-NHCOO-A-OCONH-R-NHCOO-B (I)

siendo

A: el residuo de un poliéter-diol

OCONH-R-NHCOO: unión o enlace por uretano de un diisocianato R-$(NCO)_2$, siendo R el residuo de dicho diisocianato, en el que R puede tener una estructura aromática, alifática o cicloalifática, pero preferiblemente tiene una estructura alifática, siendo en particular una cadena alifática larga de al menos C_6 o R tiene una estructura cicloalifática que incluye en particular una estructura aromática hidrogenada,

B: el residuo de un oligómero de poliéster hidrófobo, preferiblemente oligómero de policaprolactona, que lleva en posición terminal un grupo (met)acriloiloxi-alquileno unido a dicha cadena de oligómero de poliéster, preferiblemente una cadena de oligómero de policaprolactona, por un enlace éster (-CO_2-).

De acuerdo con una opción particular, dicho “alquileno” en dicho grupo (met)acriloiloxi-alquileno terminal es un alquileno de C_2 a C_8, preferiblemente de C_2 a C_6 y más preferiblemente de C_2 a C_4, que puede ser lineal o ramificado, preferiblemente lineal.

Más particularmente, dicho residuo de oligómero de poliéster hidrófobo B, comprende en su unidad repetida estructural, al menos 5 grupos metileno consecutivos, preferiblemente al menos 6 grupos metileno consecutivos y hasta 12 grupos metileno, más preferiblemente 6 grupos metileno consecutivos.

De acuerdo con una opción más preferida, dicho oligómero de poliéster en B es un oligómero de policaprolactona que lleva dicho grupo (met)acriloiloxi-alquileno terminal.

De acuerdo con un caso particularmente preferido, dicho bloque B corresponde a la siguiente fórmula (II)

$$-((CH_2)_5\text{-}CO_2)_n\text{-}R_1\text{-}CO_2\text{-}C(R_2)=CH_2$$

siendo R1: un alquileno de C_2 a C_8, preferiblemente de C_2 a C_6, más preferiblemente de C_2 a C_4 y

siendo R2: H o metilo, y n de 3 a 15, preferiblemente de 4 a 12 y más preferiblemente de 4 a 10.

El bloque de poliéter A en dicho oligómero de poliuretano es preferiblemente polioxietileno, polioxipropileno u oligómeros de copolímeros estadísticos o de bloques que comprenden unidades etoxi y propoxi, más preferiblemente polioxietileno u oligómeros de copolímeros de polietoxi-propoxi. La longitud de la cadena de dicho bloque de poliéter A puede corresponder a un Mn (una masa molecular media numérica calculada a partir del valor de OH) de 150 a 3000, preferiblemente de 200 a 2000 y más preferiblemente de 200 a 1500, incluso más preferiblemente de 300 a 1500 o, alternativamente, puede corresponder a un número medio de unidades alcoxi repetidas de 3 a 75, preferiblemente de 3 a 50, más preferiblemente de 3 a 30.

Con respecto a la longitud de la cadena de dicho poliéster del bloque B, puede corresponder a un número medio de unidades repetidas de éster que varía de 4 a 20, preferiblemente de 4 a 15, incluso más preferiblemente de 6 a 30.

En dicho diisocianato R$(NCO)_2$, el residuo R puede tener una estructura aromática, alifática o cicloalifática, pero preferiblemente tiene una estructura alifática, siendo en particular una cadena alifática larga de al menos C_6 o (preferiblemente) R tiene una estructura cicloalifática que incluye en particular una estructura aromática hidrogenada, tal como HMDI. Como ejemplos de diisocianato adecuado siendo el residuo R alifático, se puede citar 1,6-diisocianato de hexametileno (HMDI), diisocianato de isoforona..... Como ejemplos de diisocianato adecuado con un residuo que tiene estructura aromática, se puede citar 4,4'-difenil-diisocianato de metileno (MDI), diisocianato de tolueno (TDI) .....

Como ejemplos de diisocianato adecuado que tiene un residuo R con una estructura cicloalifática, se puede citar diisocianato de isoforona, 4,4'-difenildiisocianato de metileno hidrogenado (MDI hidrogenado) .....

El segundo objeto de la invención se refiere a un método para preparar dicho oligómero de poliuretano como se ha definido anteriormente de acuerdo con la presente invención y que comprende las siguientes etapas sucesivas:

i) preparación de un monoalcohol de poliéster mono (met)acrilado B-OH, por una reacción directa de una lactona (preferiblemente ε-caprolactona) con un (met)acrilato de hidroxialquilo seguido de la polimerización por apertura del anillo de dicha lactona, lo que conduce a dicho poliéster monoalcohol B-OH,

ii) reacción de dos moles (2OH) de dicho monoalcohol B-OH con dos moles (4 NCO) de un diisocianato OCN-R-NCO y 1 mol de un poliéter-diol (2OH), lo que conduce a dicho oligómero de di(met)acrilato de poliuretano, siendo R el residuo de dicho diisocianato, preferiblemente seleccionado de diisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, incluyendo diisocianatos aromáticos hidrogenados.

En una realización del segundo objeto de la invención, el monoalcohol B-OH y el diisocianato OCN-R-NCO se hacen reaccionar antes de la adición de poliéter-diol.

En otra realización del segundo objeto de la invención, las etapas i) y/o ii) se realizan en presencia de un catalizador y/o aditivo, tal como un estabilizador. Como ejemplo de catalizador, se puede mencionar el 2-etilhexaoato de estaño(II). Como ejemplo de estabilizador, se puede mencionar el hidroxitolueno butilado.

Otro objeto de la invención se refiere a una composición de revestimiento curable, que comprende al menos un oligómero como se ha definido anteriormente de acuerdo con la presente invención.

Preferiblemente, dicha composición curable es una composición curable por radiación, seleccionándose dicha radiación entre UV, haz de electrones, láser, LED, siendo preferiblemente dicha composición curable por UV.

Adicionalmente puede comprender además de dicho oligómero, un monómero (met)acrílico curable con una funcionalidad de (met)acrilato de al menos 1. La funcionalidad de dicho (met)acrilato monomérico se elegirá dependiendo de la reactividad deseada y de la densidad de reticulación del revestimiento curado. De hecho, dicho monómero es un diluyente reactivo que puede ajustar la viscosidad de la composición curable.

Más particularmente, dicha composición curable puede comprender además un fotoiniciador. Este es en particular el caso de una composición curable por UV.

Dicha composición curable puede comprender adicionalmente (además de dicho oligómero y fotoiniciador) al menos un aditivo seleccionado preferiblemente entre: agente dispersante, colorante, agente mateante, agente antiespumante y agente nivelador.

Dicha composición de revestimiento curable, como composición de revestimiento puede ser un barniz, una tinta o una composición de pintura.

En particular, dicha composición curable de acuerdo con la invención es adecuada para uso en revestimientos suaves al tacto en productos electrónicos, tales como teléfonos inteligentes y ordenadores portátiles, bienes de consumo que incluyen mangos de herramientas de jardinería y piezas internas de vehículos, tal como volantes.

Dicha composición de revestimiento curable de la presente invención es una composición curable 1K. Esto significa que se puede almacenar sin riesgo de gelificación en el almacenamiento, sin ser sometida a una energía de radiación como la UV o a un haz de electrones.

Otro objeto de la presente invención es el uso de un oligómero de poliuretano como se ha definido anteriormente o como se obtiene por un procedimiento como se define de acuerdo con la invención o por el uso de una composición curable como se ha definido anteriormente, en aplicaciones de revestimientos suaves al tacto. Más particularmente, dichas aplicaciones se refieren a revestimientos suaves al tacto para productos electrónicos, bienes de consumo y fabricación de vehículos.

Finalmente, la invención abarca un revestimiento curado, que resulta del curado, en particular del curado por UV, de al menos un oligómero de poliuretano como se ha definido anteriormente o como se obtiene por un procedimiento como se define de acuerdo con la presente invención o del curado de una composición curable o por el uso, ambos como se han definido anteriormente de acuerdo con la presente invención. Más específicamente, dicho revestimiento curado es un revestimiento suave al tacto en particular para productos electrónicos, incluyendo productos electrónicos de consumo, tales como carcasas para ordenadores, ordenadores portátiles, teléfonos inteligentes, tabletas, televisores, equipos de juegos, equipos informáticos, accesorios informáticos, reproductores de MP3, bienes de consumo, incluidos mangos de herramientas de jardinería, utensilios de cocina y otros productos domésticos, y fabricación de vehículos para la decoración interna y volantes.

Dicho revestimiento curado se puede aplicar a un sustrato seleccionado de metal, tal como acero o aluminio, plástico tal como poliéster, tales como poli(tereftalato de etileno), poliolefina tal como polipropileno, poliamida en particular

nailon, polímero celulósico, poliestireno, poliacrílico, caucho, policarbonato, poliuretano, material compuesto reforzado con fibra polimérica, madera, material compuesto de madera, aglomerado, cemento, piedra, vidrio, papel, cartón, tela, piel sintética o natural.

Parte experimental

La viscosidad de diferentes materiales se mide usando un viscosímetro Brookfield RV, husillo 27 a 60ºC, 20 rpm durante 15 minutos. Se pesan alrededor de 10 g de muestras y se colocan en una copa para muestras. Se ajusta la temperatura a 60ºC, la velocidad a 20 rpm, husillo 27. La viscosidad se registra en cps después de 15 minutos.

A) Preparación del monoalcohol B-OH: oligómero de policaprolactona-monoalcohol acrilado

Se añadieron caprolactona (2176 g), acrilato de hidroxietilo (HEA) (316 g), 2-etilhexaoato de estaño(II) (0,5 g), hidroxitolueno butilado (5 g) y ácido acrílico (2,5 g) a un matraz de fondo redondo de 4 bocas y la temperatura se elevó hasta 130ºC durante una hora y media bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó a 130ºC durante 16-18 horas. El progreso de la reacción se controló comprobando la cantidad de residuo de caprolactona en la mezcla por CG (cromatografía de gases). La reacción se detuvo cuando la viscosidad alcanzó alrededor de 90 cps a 60ºC y el porcentaje de residuo de caprolactona era inferior a 0,8%. Se obtuvo un producto de cera blanca con una Mw alrededor de 1730 por CPG.

B) Preparación de oligómeros de diacrilato de poliuretano de acuerdo con la invención

Ejemplo 1: oligómero con un bloque A a base de PEG 600

Se añadieron MDI hidrogenado (356 g), hidroxitolueno butilado (4 g) y dilaurato de dibutilestaño (2 g) a un matraz de fondo redondo de 4 bocas y se mezclaron bien a temperatura ambiente. Se añadió monoalcohol B-OH (1240,8 g) a una velocidad constante en el plazo de 90 minutos bajo aire seco. La reacción es un proceso exotérmico; por tanto, se permitió la exotermia hasta 60ºC en los primeros 30 minutos; luego se mantuvo la temperatura a 60ºC durante el resto del tiempo de adición. La mezcla se mantuvo a 60ºC durante 20 minutos después de la adición del monoalcohol B-OH; luego se tomaron muestras para determinar el % de NCO. Se añadió gota a gota PEG 600 (397,2 g) después de comprobar que el % de NCO estaba en el intervalo teórico (3,26%-3,86%) y al mismo tiempo se comenzó a subir la temperatura hasta 85ºC. La mezcla se mantuvo a 85ºC durante 2 horas, luego se tomaron muestras para determinar el % de NCO por hora hasta que el % de NCO fue inferior a 0,06%. Se obtuvo un aceite transparente con una viscosidad de alrededor de 2100 cps a 60ºC después de enfriamiento y filtración.

Ejemplo 2: oligómero con bloque A a base de PEG 300

Se añadieron MDI hidrogenado (216,81 g), hidroxitolueno butilado (2,2 g) y dilaurato de dibutilestaño (1,1 g) a un matraz de fondo redondo de 4 bocas y se mezclaron bien a temperatura ambiente. Se añadió monoalcohol B-OH (755,92 g) a una velocidad constante en un plazo de 90 minutos bajo aire seco. La reacción es un proceso exotérmico, por tanto, se permitió la exotermia hasta 60ºC en los primeros 30 minutos; luego se mantuvo la temperatura a 60ºC durante el resto del tiempo de adición. La mezcla se mantuvo a 60ºC durante 20 minutos después de la adición del monoalcohol B-OH; luego se tomaron muestras para determinar el % de NCO. Se añadió gota a gota PEG 300 (123,97 g) después de comprobar que el % de NCO estaba en el intervalo teórico (3,26%-3,86%) y al mismo tiempo se comenzó a subir la temperatura hasta 85ºC. La mezcla se mantuvo a 85ºC durante 2 horas; luego se tomaron muestras para determinar el % de NCO por hora hasta que el % de NCO fue inferior al 0,06%. Después de enfriamiento, la mezcla se filtró y se obtuvo un aceite transparente con una viscosidad de alrededor de 2600 cps a 60ºC después de enfriamiento y filtración.

Ejemplo 3: oligómero con un bloque A a base de PEG 200

Se añadieron MDI hidrogenado (225,17 g), hidroxitolueno butilado (2,2 g) y dilaurato de dibutilestaño (1,1 g) a un matraz de fondo redondo de 4 bocas y se mezclaron bien a la temperatura ambiente. Se añadió monoalcohol B-OH (784,96 g) a una velocidad constante en un plazo de 90 minutos bajo aire seco. La reacción es un proceso exotérmico, por tanto, se permitió la exotermia hasta 60ºC durante los primeros 30 minutos, y luego se mantuvo la temperatura a 60ºC durante el resto del tiempo de adición. La mezcla se mantuvo a 60ºC durante 20 minutos después de la adición del monoalcohol B-OH, luego se tomaron muestras para determinar el % de NCO. Se añadió gota a gota PEG 200 (86,68 g) después de comprobar que el % de NCO estaba en el intervalo teórico (3,26%-3,86%) y al mismo tiempo se comenzó a subir la temperatura hasta 85ºC. La mezcla se mantuvo a 85ºC durante 2 horas, luego se tomaron muestras para determinar el % de NCO por hora hasta que el % de NCO fue inferior al 0,06%. Se obtuvo un aceite transparente con una viscosidad de alrededor de 2900 cps a 60ºC después de enfriamiento y filtración.

Las formulaciones de ensayo que se muestran en la tabla se prepararon mezclando el oligómero de (met)acrilato de poliuretano, el monómero, el fotoiniciador y los aditivos relacionados, así como los disolventes. Las soluciones transparentes resultantes se usaron para las composiciones de revestimiento finales.

Resultados

Los oligómeros puros, Ejemplos 1, 2 y 3, se analizaron usando EAC (acetato de etilo), BAC (acetato de butilo) e IPA (alcohol isopropílico) como disolvente mixto, 184 como fotoiniciador. Las propiedades se analizaron y recogieron en la tabla.

Se preparó un barniz mezclando los oligómeros (Ejemplo 1, Ejemplo 2, Ejemplo 3) con PI 184 y disolvente mixto, luego se dispersó la fórmula a 400 rpm durante 5 minutos, y se filtró el barniz. El barniz se pulverizó sobre paneles de PC + ABS (policarbonato + acrilonitrilo-butadieno-estireno) con una pistola de tipo copa a una presión de pulverización de 1,5 a 4 bares y un diámetro de boquilla de 1 a 3 mm con un espesor de película de 30 µm a 40 µm. Después de 5 minutos de evaporación del disolvente a 60ºC, el espesor del revestimiento debe ser alrededor de 15 µm a 20 µm. El barniz se curó haciéndolo pasar a través del secador Fusion UV (lámpara H), longitud onda máxima 365 µm a aproximadamente 600-800 mJ/cm^2, 2000 mW/cm. Se controló y medió la velocidad de curado La sensación de suavidad al tacto se examinó subjetivamente tocando con el dedo la superficie del revestimiento.

Los tres oligómeros de uretano, ejemplos 1, 2 y 3, tienen propiedades de sensación de suavidad al tacto después del curado por UV. Los ejemplos 1 y 2 son superiores al ejemplo 3 en cuanto a la sensación de suavidad al tacto, lo que podría ser causado por la longitud de cadena del bloque de polialcoxi A. Una longitud de cadena más corta conducirá a una menor flexibilidad de la molécula, reduciendo así el comportamiento de sensación suavidad al tacto. Sin embargo, la velocidad de curado aumentó con el bloque A más corto.

Sustancias utilizadas y abreviaturas:

PI 184: Fotoiniciador, proporciona la propiedad de curado de la superficie (HuaTai Company)

PI TPO: Fotoiniciador, proporciona la propiedad de curado profundo (HuaTai Company)

N3300: Aerosil, polvo mateante (Degussa Company)

Tego 432: Agente de dispersión, mejora la propiedad de dispersión de las cargas (Degussa Company, aditivos Tego)

Disolvente mixto: EAC/BAC/IPA (acetato de etilo/acetato de butilo/alcohol isopropílico) = 65/20/15 (en peso), diluyente de la viscosidad para una mejor propiedad de pulverización.

Tabla 1: Propiedades básicas del oligómero sin ningún aditivo

Oligómero usado	Ej. 1	Ej. 2	Ej.3
Peso del oligómero	38	38	38
184	2	2	2
EAC	39	39	39
BAC	12	12	12
IPA	9	9	9
Velocidad de curado (m/min)	10	20	30
Sensación de suavidad al tacto	Excelente	Excelente	Muy buena

También se analizaron dos ejemplos comparativos que usan la misma formulación y procedimiento que se mencionaron anteriormente. Se usaron como oligómeros CN9782 y CN965 respectivamente, dos resinas comerciales disponibles de Sartomer. Estos dos oligómeros tienen una estructura flexible. Los tres oligómeros de la invención mostraron una sensación de suavidad al tacto superior a las de CN9782 y CN965.

Tabla 2: Oligómeros de la invención comparados con CN9782 y CN965 sin aditivos

	A Partes en peso	B Partes en peso	C Partes en peso	D Partes en peso	E Partes en peso
Ejemplo 1: Oligómero 1	40				
Ejemplo 2: Oligómero 2		40			
Ejemplo 3: Oligómero 3			40		
CN9782				40	
CN965					40
PI 184: Fotoiniciador	2	2	2	2	2
Disolvente: EAC/BAC/IPA = 65/20/15	58	58	58	58	58
Total	100	100	100	100	100
Datos técnicos del revestimiento					
Viscosidad, Copa Nº 4, 25ºC	12 s	12 s	12 s	12 s	12 s
Velocidad de curado	10 m/min	20 m/min	30 m/min	10 m/min	20 m/min
Sensación de suavidad al tacto	Excelente	Excelente	Muy buena	Buena	Buena

Además, se desarrolló una formulación completa de 1K con aditivos, tales como el agente dispersante Tego 432 y el agente mateante Aerosil N3300.

Se preparó un barniz mezclando los oligómeros (Ejemplo 1, Ejemplo 2, Ejemplo 3) con PI 184, el agente dispersante Tego 432 y el disolvente mixto. Las composiciones se dispersaron a 400 rpm durante 5 minutos para disolver el fotoiniciador PI 184 y el agente dispersante Tego 432, seguido de filtración. Se añadió Aerosil N3300 a la fórmula mientras se dispersó a 400 rpm, a temperatura ambiente durante 10 minutos.

Se pulverizó el barniz sobre diferentes tipos de paneles con una pistola de tipo copa a una presión de pulverización de 1,5 a 4 bares y un diámetro de boquilla de 1 a 3 mm con un espesor de película de 30 µm a 40 µm. Después 5 minutos de evaporación a 60ºC, el espesor de la capa seca debe ser alrededor de 15 µm a 20 µm.

Los paneles de revestimiento se curaron haciéndolos pasar a través de la lámpara UV a aproximadamente 800-1200 mJ/cm^2, 2000 mW/cm. Se controló y midió la velocidad de curado. La resistencia a la abrasión RCA se midió siguiendo la norma ASTM F2357 utilizando el *Norman Tool RCA Abrader*. Se registró el número de ciclos cuando la cinta de papel destruyó la superficie del revestimiento bajo una fuerza de 175 g. La resistencia a la MEK (metiletilcetona) se midió siguiendo el método de ensayo de resistencia a disolventes RJSC. Se midió el número de ciclos cuando la superficie de revestimiento se destruyó bajo una fuerza de 1 kg.

Se observó una tendencia similar en esta formulación. En comparación con CN9782 y CN965, los tres oligómeros de la invención mostraron excelentes sensaciones de suavidad al tacto incluso con aditivos. El oligómero del ejemplo 3 mostró una velocidad de curado superior, resistencia al rayado y a disolventes.

Tabla 3. Oligómeros de la invención comparados con las formulaciones de CN9782 y CN965

	E Partes en peso	F Partes en peso	G Partes en peso	H Partes en peso	I Partes en peso
Ejemplo 1:	40				

Ejemplo 2:		40			
Ejemplo 3:			40		
CN9782				40	
CN965					40
PI 184: Fotoiniciador	3	3	3	3	3
PI TPO: Fotoiniciador	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tego® 432: Agente dispersante	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
N3300: Polvo mateante	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
Disolvente: EAC/BAC/IPA = 65/20/15	51,2	51,2	51,2	51,2	51,2
Total	100	100	100	100	100
Datos técnicos del revestimiento					
Viscosidad, Copa Nº 4, 25ºC	12 s	12 s	12 s	12 s	12 s
Propiedades básicas					
Sensación de suavidad al tacto	Excelente	Excelente	Muy buena	Buena	Buena
Velocidad de curado	10 m/min	45 m/min	50 m/min	10 m/min	30 m/min
Resistencia a la abrasión RCA	12 ciclos	130 ciclos	120 ciclos	10 ciclos	14 ciclos
Resistencia a MEK	17 ciclos	58 ciclos	115 ciclos	15 ciclos	43 ciclos

REIVINDICACIONES

1. Oligómero de (met)acrilato de poliuretano, que tiene una estructura simétrica de tres bloques B-A-B, que comprende un bloque central de poliéter A unido por enlaces de uretano de dos moléculas de diisocianato, a dos bloques hidrófobos terminales respectivamente B, basados en oligómeros de poliéster hidrófobos generados a partir de polilactonas, que tienen un grupo terminal (met)acriloiloxi-alquileno.

2. Oligómero de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene la siguiente fórmula general (I):

B-OCONH-R-NHCOO-A-OCONH-R-NHCOO-B (I)

siendo:

A: el residuo de un poliéter-diol

OCONH-RN-HCOO: unión o enlace de uretano de un diisocianato R-$(NCO)_2$ siendo R el residuo de dicho diisocianato, en el que R puede tener una estructura aromática, alifática o cicloalifática, pero preferiblemente tiene una estructura alifática, siendo en particular una cadena alifática larga de al menos C_6 o R tiene una estructura cicloalifática que incluye en particular una estructura aromática hidrogenada,

B: el residuo de un oligómero de poliéster hidrófobo, preferiblemente oligómero de policaprolactona, que lleva en posición terminal un grupo (met)acriloiloxi-alquileno unido a dicha cadena de oligómero de poliéster, preferiblemente una cadena de oligómero de policaprolactona, por un enlace éster (-CO_2-).

3. Oligómero de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde dicho alquileno en dicho grupo (met)acriloiloxi-alquileno terminal es un alquileno de C_2 a C_8, preferiblemente de C_2 a C_6 y más preferiblemente de C_2 a C_4.

4. Oligómero de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho residuo de oligómero de poliéster hidrófobo comprende en su unidad estructural repetida, al menos 5 grupos metileno consecutivos, preferiblemente al menos 6 grupos metileno consecutivos y hasta 12 grupos metileno, más preferiblemente 6 grupos metileno consecutivos

5. Oligómero de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho oligómero de poliéster es un oligómero de policaprolactona que lleva dicho grupo (met)acriloiloxi-alquileno terminal.

6. Oligómero de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 5, en donde dicho bloque B corresponde a la siguiente fórmula (II):

$$-((CH_2)_5\text{-}CO_2)_n\text{-}R_1\text{-}CO_2\text{-}C(R_2)=CH_2:$$

siendo R_1: un alquileno de C_2 a C_8, preferiblemente de C_2 a C_6, más preferiblemente de C_2 a C_4 y

siendo R_2: H o metilo, y n es de 3 a 15, preferiblemente de 4 a 12 y más preferiblemente de 4 a 10.

7. Oligómero de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicho bloque de poliéter A es polioxietileno, polioxipropileno u oligómeros de copolímeros estadísticos o de bloques que comprenden unidades etoxi y propoxi, preferiblemente polioxietileno u oligómeros de copolímeros de polietoxi-propoxi.

8. Oligómero de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la longitud de la cadena del bloque de poliéter A corresponde a una Mn (un masa molecular media numérica calculada a partir del valor de OH) de 150 a 3000, preferiblemente de 200 a 2000 y más preferiblemente de 200 a 1500, o alternativamente puede corresponder a un número medio de unidades alcoxi repetidas de 3 a 75, preferiblemente de 3 a 50, más preferiblemente de 3 a 30.

9. Oligómero de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la longitud de la cadena de dicho poliéster corresponde a un número medio de unidades repetidas de éster que varía de 4 a 20, preferiblemente de 4 a 15.

10. Un método para preparar el oligómero de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

i) preparación de un poliéster-monoalcohol de poliéster mono(met)acrilado B-OH, por reacción directa de una lactona con un (met)acrilato de hidroxialquilo seguido de la polimerización por apertura de anillo de dicha lactona, que conduce a dicho poliéster-monoalcohol B-OH,

ii) reacción de dos moles (2OH) de dicho monoalcohol B-OH con dos moles (4 NCO) de un diisocianato OCN-R-NCO y 1 mol (2OH) de un poliéter-diol que conduce a dicho oligómero de di(met)acrilato de poliuretano, siendo R el residuo de dicho diisocianato, preferiblemente seleccionado de diisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, incluyendo diisocianatos aromáticos hidrogenados.

11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde en la etapa ii), el monoalcohol B-OH y el diisocianato OCN-R-NCO se hacen reaccionar antes de la adición de poliéter-diol.

12. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde las etapas i) y/o ii) se llevan a cabo en presencia de un catalizador y/o estabilizador.

13. Una composición de revestimiento curable, que comprende al menos un oligómero como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

14. Composición curable de acuerdo con la reivindicación 13, que es una composición curable por radiación, seleccionándose dicha radiación de UV, haz de electrones, láser, LED, siendo dicha composición preferiblemente curable por UV.

15. Composición curable de acuerdo con las reivindicaciones 13 o 14, que comprende además de dicho oligómero, un monómero (met)acrílico curable con una funcionalidad (met)acrilato de al menos 1.

16. Una composición curable de acuerdo con la reivindicación 15, que además comprende un fotoiniciador.

17. Una composición curable de acuerdo con la reivindicación 16, que además comprende al menos un aditivo seleccionado preferiblemente de: agente dispersante, colorante, agente mateante, agente antiespumante y agente nivelante.

18. Una composición curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, que es una composición de barniz, tinta o pintura.

19. Composición curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18, que es adecuada para su uso en revestimientos suaves al tacto en productos electrónicos, artículos de consumo y piezas internas de vehículos.

20. Composición curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19, que es una composición curable de 1 K.

21. El uso de un oligómero de poliuretano como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o como se obtiene por un procedimiento como se define en la reivindicación 10, y el uso de una composición curable como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 20 en aplicaciones de revestimientos suaves al tacto.

22. Uso de acuerdo con la reivindicación 21, en donde dichas aplicaciones se refieren a revestimientos suaves al tacto para productos electrónicos, artículos de consumo y fabricación de vehículos.

23. Revestimiento curado, que resulta del curado, en particular del curado por UV, de al menos un oligómero de poliuretano como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o de una composición curable como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 20 o por el uso como se define en la reivindicación 21 o 22.

24. Revestimiento curado de acuerdo con la reivindicación 23, que es un revestimiento suave al tacto en particular para productos electrónicos que incluyen productos electrónicos de consumo, tales como ordenadores, ordenadores portátiles, teléfonos inteligentes, tabletas, televisores, equipos de juegos, equipos informáticos, accesorios para ordenadores, reproductores de MP3, artículos de consumo, incluidos mangos de herramientas de jardinería, utensilios de cocina y otros productos domésticos, y fabricación de vehículos para la decoración interna y volantes.

25. Revestimiento curado de acuerdo con la reivindicación 24, que se aplica a un sustrato seleccionado de metal, tal como acero o aluminio, plástico tal como poliéster tal como poli(tereftalato de etileno), poliolefina tal como polipropileno, poliamida en particular nailon, polímero celulósico, poliestireno, poliacrílico, caucho. policarbonato, poliuretano, material compuesto polimérico reforzado con fibra, madera, material compuesto de madera, aglomerado, cemento, piedra, vidrio, papel, cartón, tela, piel sintética o natural.