

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 015 399**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2016** **E 19214011 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2025** **EP 3702415**

54 Título: **Composiciones curables por radiación para recubrimientos de bajo brillo**

30 Prioridad:

15.09.2015 EP 15185233

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

05.05.2025

73 Titular/es:

**ALLNEX BELGIUM (100.00%)
Anderlechtstraat 33
1620 Drogenbos, BE**

72 Inventor/es:

VANMEULDER, GUIDO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 015 399 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones curables por radiación para recubrimientos de bajo brillo

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones curables por radiación que dan como resultado recubrimientos muy mates (de bajo brillo) al secarse, a un procedimiento para preparar tales composiciones y a un recubrimiento obtenido a partir de tales composiciones. Las composiciones de la invención son adecuadas para preparar recubrimientos muy mates (de bajo brillo) sobre diversos sustratos, tales como madera, cartón, metal, piedra, hormigón, vidrio, tela, piel, papel, plásticos, películas, láminas (de papel y/o plástico), espuma y materiales compuestos. La presente invención también se refiere a tintas, barnices, adhesivos y artículos moldeados que se preparan con/a partir de composiciones curables por radiación de la invención.

Antecedentes de la invención

Las composiciones de recubrimiento curables por radiación se han usado durante mucho tiempo para producir recubrimientos que tienen ciertas características de recubrimiento deseadas. Los recubrimientos de bajo brillo que producen menos deterioro de la imagen suelen ser más agradables estéticamente.

15 Con las técnicas convencionales, tales como las composiciones de resina con base disolvente o con base acuosa, se consigue fácilmente un recubrimiento de bajo brillo añadiendo pequeñas cantidades de agentes matificantes (por ejemplo, 1 a 5 % en peso de sílice).

20 En general, sin embargo, las composiciones de resina curables por radiación UV al 100 % son difíciles de matificar. Típicamente, no hay disolvente u otro diluyente que se evapore y ayude a transportar los agentes matificantes a la superficie, por lo que típicamente se necesita el doble de agente matificante.

25 Con frecuencia, en composiciones de resina curables por radiación UV al 100 %, se requiere más del 15 % en peso, a menudo más del 20 % en peso de agentes matificantes para obtener un brillo bajo, e incluso entonces es muy difícil alcanzar valores de brillo por debajo de 15 con un ángulo de 60°. El resultado del mismo es que la viscosidad de la composición de resina aumenta significativamente. Las viscosidades muy altas pueden ser perjudiciales para un buen flujo y para otras propiedades deseadas.

30 Otras desventajas que son resultado de cantidades elevadas de agentes matificantes incluyen la coagulación de la composición, que da como resultado un aspecto granuloso, un aumento de la fragilidad del recubrimiento, y una sedimentación de los agentes matificantes que a menudo da como resultado una mezcla inconsistente antes de la aplicación. Esto último puede provocar variaciones en el brillo del recubrimiento. Otros inconvenientes son la reducción de la resistencia general y del rendimiento del recubrimiento. El cambio del aspecto general puede medirse como el cambio en el nivel de brillo de un recubrimiento. En muchos segmentos del mercado se buscan recubrimientos de muy bajo brillo.

35 Desde envases cosméticos hasta automóviles, teléfonos inteligentes y envases de aperitivos, crece el interés de los consumidores por los acabados mate. Existe, por ejemplo, una gran demanda de recubrimientos de muy bajo brillo en la industria maderera (muebles, parquet, cocinas, construcción), así como en la industria del plástico, metal y hormigón (electrónica de consumo, automoción, construcción) y en la industria de las artes gráficas (tintas de impresión, barnices de sobreimpresión).

40 El documento EP2534208 (DSM) divulga recubrimientos de bajo brillo que contienen (met)acrilatos de alquilo de C8-C20 alifáticos monofuncionales. Sin embargo, se descubrió que un alto nivel de acrilato de laurilo y acrilato de octildecilo (ODA) tenía un impacto negativo en la reactividad UV de la resina, además inducía un mal olor. Además, se descubrió que tales compuestos tenían un impacto negativo en el rendimiento, como la resistencia al rayado y a las monedas, etc.

45 El documento US6399672 (SARTOMER) divulga composiciones curables por radiación para recubrimientos, adhesivos, tintas y artículos moldeados que contienen compuestos que contienen metales solubles en aceite. El di(met)acrilato de zinc estándar es un polvo blanco fino y sólido que puede reducir significativamente el brillo de las formulaciones recubiertas y curadas (un efecto que no se desea en el documento US6399672). Por el contrario, el brillo de los recubrimientos que contenían una variante soluble permaneció inalterado.

50 Los jabones de metal pesado existen desde hace mucho tiempo (véase, por ejemplo, los documentos US2416074, GB2134517). El término "jabón de metal pesado" abarca una amplia gama de compuestos con diferentes usos. El documento US2416074 describe la preparación de sales de metal pesado de una variedad de ésteres de ácidos orgánicos. A continuación se enumeran en el presente documento como ésteres de ácidos orgánicos utilizados en la preparación de jabones de metal pesado: los ésteres de ácidos grasos de longitud variable, mono y poliésteres de ácidos policarboxílicos, los ésteres de ácidos insaturados y los ésteres de determinados ácidos aromáticos (columna 2, líneas 1-34). El documento GB2134517 describe un procedimiento para la preparación de jabones metálicos de al menos un ácido monocarboxílico alifático. De nuevo, se describen diversos tipos de compuestos de longitud variable

55

(página 1, líneas 45-60). En estos documentos no hay ningún vínculo con la matificación de composiciones de recubrimiento, por no hablar de las composiciones de recubrimiento 100 % UV. Void y Hattiangdi (1949) enumeran como posibles usos de jabones de metal pesado la fabricación de grasas lubricantes, el uso como secantes en pinturas, el uso como agentes de aplanamiento y el uso como agentes espesantes para la producción de gasolina gelificada. En este documento no se hace referencia al uso de jabones de metal pesado en materiales curables por radiación.

Un efecto matificante eficiente y duradero no se consigue con cualquier tipo de agente matificante. Las composiciones de resina curables por radiación UV al 100 % no sólo son difíciles de matificar, los resultados podrían no predecirse.

Descripción de la invención

10 Frente a estos antecedentes, ahora se describe una composición (I) curable por radiación que consiste esencialmente en:

- de 20 a 95 % en peso (por ciento en peso) de uno o varios compuestos (met)acrilados (a),
- de 5 a 80 % en peso de una o más sales metálicas de un ácido graso de C10 a C22 (b), y
- opcionalmente, de 0 a 10 % en peso de compuestos (c) diferentes de (a) y (b).

15 En lo anterior, los % en peso son con respecto al peso total de la composición (I). Típicamente, los % en peso de (a) + (b) + (c) suman al menos el 95 % en peso. En general, la suma de sus % en peso es de al menos 97 % en peso, preferiblemente al menos 98 % en peso, más preferiblemente al menos 99 % en peso. Lo más típicamente, el % en peso de los compuestos (a) a (c) suma hasta 100 % en peso. Por supuesto, esta suma no puede superar 100 % en peso.

20 Las composiciones (I) también se denominan "extendedores mate" en el contexto de esta invención. Los extendedores mate (I) pueden mezclarse con los materiales curables por radiación estándar y con otros agentes matificantes y, en general, proporcionan un brillo bajo a la composición de recubrimiento.

Las ventajas de los "extendedores mate" (I) son:

- tienen un bajo impacto en la viscosidad de aplicación,
- 25 • tienen un impacto mínimo en otras propiedades deseadas, como flexibilidad, dureza, resistencia a las manchas, resistencia al rayado y/o lijabilidad,
- son estables a la temperatura,
- no se necesitan cargas elevadas para conseguir un efecto satinado, mate o incluso mate muerto,
- 30 • permiten obtener formulaciones estables que tienen sustancialmente el mismo nivel de brillo después de al menos 3 meses de almacenamiento,
- son compatibles con polímeros y agentes matificantes utilizados habitualmente en aplicaciones 100 % UV, lo que los convierte en un compañero ideal para mezclas;
- son composiciones fáciles de matificar, dando al usuario final cierta flexibilidad de uso,
- son respetuosos con la normativa, ya que están sustancialmente exentos de COV,
- 35 • no hay amarilleamiento o éste es escaso, y/o
- la reactividad UV sigue siendo buena.

En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición (II) matificante curable por radiación que comprende:

- 40 - de 10 a 40 % en peso de una composición (I) de recubrimiento curable por radiación (I) que consiste esencialmente en:
 - a. de 20 a 95 % en peso de uno o más compuestos (met)acrilados (a)
 - b. de 5 a 80 % en peso de una o más sales metálicas de un ácido graso de C10 a C22 (b), y
 - c. de 0 a 10 % en peso de uno o más de los compuestos (c) diferentes de (a) y (b),
 en donde los % en peso de los compuestos (a) a (c) suman hasta 100 %, y
- 45 - opcionalmente, de 0 a 20 % en peso de uno o más agentes matificantes (d) diferentes de los compuestos (b),

- en donde, después del curado por radiación, se obtiene un recubrimiento mate con un nivel de brillo de 15 como máximo con un ángulo de 60° y de 50 como máximo con un ángulo de 85°, con un espesor de película curada de 12 µm.

5 Ventajas de las composiciones (II) curables por radiación de la invención en las que se usan tales "extendedores mate":

- en general, tienen una viscosidad baja,
- proporcionan una buena estabilidad (sin sedimentación) cuando se combinan con agentes matificantes estándar,
- permiten obtener niveles de brillo por debajo de 10, incluso por debajo de 5 con un ángulo de 60°,
- 10 • permiten incluso obtener niveles de mate muerto de 1-2 con un ángulo de 60°,
- permiten obtener un brillo estable en un amplio intervalo de espesores de recubrimiento,
- en general, combinan un bajo brillo con una buena actividad de curado por UV, una buena resistencia a las manchas y al rayado,
- 15 • se pueden cumplir los requisitos normativos más estrictos porque no es absolutamente necesario añadir disolventes o monómeros monofuncionales, etc.,
- son fáciles de curar usando fuentes de luz UV y/o haces de electrones, y/o
- incluso permiten el curado por UV-LED.

En el presente documento se describe en particular una composición (I) curable por radiación que consiste esencialmente en:

- 20 - de 50 a 95 % en peso (por ciento en peso) de uno o más compuestos (met)acrilados (a),
- de 5 a 50 % en peso de una o más sales metálicas de un ácido graso (b) de C10 a C22, y
- opcionalmente, del 0 al 10 % en peso de compuestos (c) diferentes de (a) y (b).

En una realización, no hay compuestos (c) presentes. En otra realización, los compuestos (c) están presentes en el extendedor mate (I).

25 Sin desear quedar ligados a teoría alguna, se cree que el jabón metálico (b) actúa como un agente humectante que transporta agentes matificantes a la superficie causada por una incompatibilidad durante la etapa de gelificación. Como resultado, se requieren menos agentes matificantes suplementarios para reducir el nivel de brillo, e incluso es posible un aspecto ultramate sin pérdida de rendimiento del recubrimiento.

30 Se encontró que la longitud de la cadena del ácido graso influía en los efectos de matificación tanto a corto como a largo plazo (véanse, por ejemplo, la Tabla 10 y los Datos Comparativos). A diferencia de los compuestos (b), otros agentes humectantes como los agentes humectantes ADDITOL™, los agentes humectantes DISPERBYK™ o similares a menudo tenían un impacto menor en la disminución del brillo y/o incluso aumentaban el brillo. Los compuestos (b) tienen la ventaja de que reducen el brillo incluso sin la adición de agentes matificantes adicionales. En otras realizaciones, se añaden otros agentes matificantes a la composición curable por radiación (II) de la invención para obtener un efecto mate muerto. Por "efecto mate muerto" se entiende que el recubrimiento tiene tan poco brillo que parece como si no estuviera presente recubrimiento alguno. Una ventaja de los compuestos (b) es que se requiere una menor cantidad de agentes matificantes estándar (como sílice y/o ceras) para obtener el bajo nivel de brillo deseado.

40 El uno o más compuestos (a) comprenden típicamente al menos un oligómero (met)acrilado. Los oligómeros (met)acrilados típicamente están compuestos por solo unas pocas unidades monoméricas, tales como un dímero, trímero, tetrámero, etc. También es posible el uso de uno o más polímeros (met)acrilados.

45 Ejemplos de compuestos (a) adecuados incluyen aquellos seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de epoxi, amino (met)acrilatos, policarbonato (met)acrilatos, (met)acrilatos de (poli)uretano, (met)acrílicos (met)acrilados, o mezclas de los mismos. Se prefieren los (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéter y/o (met)acrilatos de epoxi. Los más preferidos son los (met)acrilatos de poliéster y/o los (met)acrilatos de epoxi. Por "(met)acrilatos" se pretende designar acrilatos, metacrilatos o mezclas de los mismos. En general, se prefieren los acrilatos por su mayor reactividad a UV.

50 Los oligómeros de (met)acrilato de poliéster son bien conocidos. Estos poliésteres (met)acrilados pueden obtenerse haciendo reaccionar una cadena principal de poliéster que contiene un grupo hidroxilo con ácido (met)acrílico, o haciendo reaccionar una cadena principal de poliéster que contiene un grupo carboxilo con un (met)acrilato de

- hidroxialquilo tal como, por ejemplo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo, etc., o con (met)acrilato de glicidilo. La cadena principal de poliéster puede obtenerse de manera convencional por policondensación de al menos un polihidroxicol, tal como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, neopentilglicol, hexanodiol, trimetilolpropano, bisfenol A, pentaeritritol, etc., y/o sus etoxilatos y/o propoxilatos, con al menos un ácido policarboxílico o su anhídrido, tal como ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, etc. Usando compuestos insaturados para la síntesis de poliésteres, tales como, por ejemplo, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, etc., se pueden obtener poliésteres con insaturaciones (met)acrílicas y etilénicas en la cadena polimérica. Además, pueden usarse polilactonas y/o polilactidas como cadena principal del poliéster. Por ejemplo, se pueden obtener poli(ϵ -caprolactona), polilactida y/o poli(lactida, caprolactona) por polimerización por apertura de anillos de ϵ -caprolactona y/o lactida opcionalmente en presencia de uno o más polihidroxicoles. Ejemplos de (met)acrilatos de poliéster adecuados incluyen EBECRYL® 854, EBECRYL® 5849, EBECRYL® 450, EBECRYL® 452, EBECRYL® 657, EBECRYL® 810, EBECRYL® 852, EBECRYL® 853, EBECRYL® 870 y/o EBECRYL® 892 comercializados por Allnex. Ejemplos de (met)acrilatos de poliéster modificados con aceite que pueden usarse son RAYLOK® 1621 y/o RAYLOK® 1622.
- Los oligómeros de (met)acrilato de poliéter pueden prepararse por esterificación de poliéteres hidroxifuncionales con ácido (met)acrílico. Los poliéteres hidroxifuncionales pueden obtenerse por homo o copolimerización por apertura de anillo de éteres cíclicos tales como tetrahydrofurano, óxido de etileno y/o óxido de propileno, o pueden prepararse haciendo reaccionar polihidroxicoles con óxido de etileno y/o de propileno.
- Los oligómeros de policarbonato (met)acrilato también son bien conocidos. Pueden prepararse por esterificación de policarbonatos hidroxifuncionales con ácido (met)acrílico.
- Los oligómeros de (met)acrilato de (poli)uretano pueden prepararse haciendo reaccionar un di- y/o poliisocianato, tal como diisocianato de hexametileno, isoforona-diisocianato, tolueno-diisocianato, con (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo. Pueden utilizarse exclusivamente (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo tales como los mencionados anteriormente, pero para extender la cadena, también pueden añadirse mono o polihidroxicoles, tales como los mencionados anteriormente para la síntesis de poliésteres poliésteres, poliéteres o policarbonatos que contienen grupos hidroxilo.
- Ejemplos de (met)acrilatos de uretano adecuados incluyen EBECRYL® 264, EBECRYL® 265, EBECRYL® 4820 y/o EBECRYL® 4680, todos ellos disponibles de Allnex. Un ejemplo de (met)acrilatos de uretano aromáticos adecuados: EBECRYL® 210 y/o EBECRYL® 220, todos ellos disponibles de Allnex.
- Por oligómeros de (met)acrilato de epoxi se pretende designar los ésteres (met)acrílicos de epóxidos, preferiblemente poliepóxidos, es decir, compuestos que comprenden al menos uno, preferiblemente al menos dos funciones epóxido. Los oligómeros de (met)acrilato de epoxi se obtienen generalmente a partir de la reacción de esterificación de ácido (met)acrílico con epóxidos. Los epóxidos se eligen generalmente a partir de olefinas epoxidadas, ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos saturados o insaturados, éteres glicidílicos de alcoholes o polioles aromáticos o alifáticos y de poliepóxidos cicloalifáticos. Los epóxidos preferidos son los éteres diglicidílicos de dioles aromáticos y alifáticos y diepóxidos cicloalifáticos tales como éter diglicidílico de bisfenol-A, éter diglicidílico de bisfenol-F, éter diglicidílico de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno), éter diglicidílico de óxido de polipropileno, éter diglicidílico de hexanodiol, éter diglicidílico de butanodiol. Es particularmente preferido el éter diglicidílico de bisfenol-A. También pueden usarse aceites naturales epoxidados o copolímeros epoxidados de fenol-formaldehído. Algunos ejemplos de aceites naturales son aceite de soja, aceite de linaza, aceite de perilla, aceite de pescado, aceite de ricino deshidratado, aceite de tung, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de palmiste, aceite de cacahuete, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de ricino. Los ejemplos de (met)acrilatos de epoxi adecuados incluyen EBECRYL® 600, EBECRYL® 648, EBECRYL® 645, EBECRYL® 860, EBECRYL® 6040, EBECRYL® 3700 y/o EBECRYL® 3203, todos ellos disponibles de Allnex.
- Los oligómeros (met)acrílicos (met)acrilados pueden obtenerse preparando primero un copolímero (met)acrílico mediante copolimerización de monómeros de (met)acrilato tales como acrilato de butilo con monómeros que contienen grupos de ácido carboxílico colgante, anhídrido, hidroxilo, glicidilo o isocianato y haciendo reaccionar a continuación este copolímero con un monómero que comprende al menos un grupo funcional (met)acrilato y al menos un grupo reactivo ácido carboxílico, anhídrido, hidroxilo, glicidilo o isocianato. Por ejemplo, en primer lugar, puede prepararse un copolímero que contiene un grupo glicidilo copolimerizando monómeros funcionalizados tales como (met)acrilato de glicidilo con otros monómeros de (met)acrilato, haciéndose reaccionar dicho polímero que contiene un grupo glicidilo habitualmente en una segunda etapa con ácido (met)acrílico. Cuando los monómeros funcionalizados son ácido (met)acrílico, el polímero que contiene el grupo carboxilo se hace reaccionar generalmente en la segunda etapa con (met)acrilato de glicidilo. Un ejemplo de (met)acrílico (met)acrilado adecuado es EBECRYL® 1200.
- También pueden añadirse amino (met)acrilatos como tales a la composición. Los amino(met)acrilatos pueden obtenerse mediante la reacción de adición de un (met)acrilato y una amina. Ejemplos de amino(met)acrilatos adecuados incluyen EBECRYL® 7100, EBECRYL® 80, EBECRYL® 81, EBECRYL® 83, EBECRYL® 85, EBECRYL® 880, EBECRYL® LEO 10551, EBECRYL® LEO 10552 y EBECRYL® LEO 10553, todos ellos disponibles de Allnex.
- Los compuestos (a) típicamente son poli(met)acrilatos que contienen de 2 a 10 grupos (met)acrilato por molécula. Por

"grupos (met)acrilóilo" se entiende grupos acrilóilo, grupos metacrilóilo o una mezcla de ambos. Más típicamente, los compuestos (a) comprenden de 2 a 6 y lo más típicamente de 2 a 4 grupos (met)acrilóilo. En el presente documento se prefieren los grupos acrilóilo.

5 Los compuestos (a) pueden definirse típicamente como compuestos de unidades monoméricas de repetición y que tienen un peso molecular (MW) entre 500 y 20.000 Dalton. Los oligómeros de (met)acrilato son preferiblemente los que tienen un peso molecular de 500 a 5.000 Dalton. Preferiblemente, los compuestos (a) tienen un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos 300 Dalton y más preferiblemente de al menos 500 Dalton. A menudo tienen un Mn de al menos 1.000 Dalton. Típicamente, los compuestos (a) tienen un Mn de como máximo 20.000 Dalton, preferiblemente como máximo 10.000 Dalton, más preferiblemente como máximo 9.000 Dalton, e incluso más preferiblemente como máximo 8.000 Dalton. Los pesos moleculares promedio en número se determinan en el presente documento mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) a 25 °C usando patrones de poliestireno y tetrahidrofurano (THF) como eluyente. Preferiblemente, los compuestos (a) tienen una viscosidad < 50 Pa.s a una temperatura de 25 °C.

15 El uno o más compuestos (a) también pueden comprender al menos un monómero reactivo o diluyente como es bien conocido en la técnica (véase también más abajo). A menudo, el uno o más compuestos (a) comprenden al menos un oligómero (met)acrilado y al menos un monómero (met)acrilado. En realizaciones, los monómeros (met)acrilados pueden ser monómeros de (met)acrilato monofuncionales, difuncionales o trifuncionales, tetrafuncionales, pentafuncionales o hexafuncionales. Ejemplos representativos de tales monómeros incluyen, pero sin limitación: ácido (met)acrílico, di(met)acrilato de etilenglicol, ésteres etoxilados de di(met)acrilato de bisfenol A, di(met)acrilato de isosorbida, tri(met)acrilato de tris(2-hidroxietil) isocianurato, así como di(met)acrilato, ésteres alquílicos (tales como isobornílico, isodecílico, isobutílico, n-butílico, t-butílico, metílico, etílico, tetrahidrofurfurílico, ciclohexílico, n-hexílico, iso-octílico 2-etilhexílico, n-laurílico, octílico o decílico) o hidroxí alquílicos (tales como 2-hidroxietílico e hidroxipropílico) de ácido acrílico o ácido metacrílico, (met)acrilato de fenoxietilo, mono(met)acrilato de nonilfenoletoxilato, (met)acrilato de 2-(-2-etoxietoxi)etilo, (met)acrilato de 2-butoxietilo, di(met)acrilato y tri(met)acrilato de butilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de hexanodiol etoxilado y/o propoxilado, di(met)acrilato de triciclodecano, di(met)acrilato de triciclodecanodimetanol, di(met)acrilato y tri(met)acrilato y tetra(met)acrilato de pentaeritritol y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, hexaacrilato de di-pentaeritriol (DPHA), di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol etoxilado y/o propoxilado, di(met)acrilato de hexametilenglicol, 4,4'-bis(2-acríloxi)etoxi)difenilpropano, tri(met)acrilato de di- o trimetilolpropano y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, (met)acrilato de fenilglicidiléter, los (met)acrilatos obtenidos a partir de la esterificación con ácido (met)acrílico de éteres glicídílicos alifáticos.

Sin embargo, en una realización, la composición de recubrimiento (I) está sustancialmente exenta de disolventes y ventajosamente también sustancialmente exenta de (met)acrilatos estenoméricos.

35 Los compuestos (b), la al menos una sal metálica de un ácido graso de C10 a C22, también se conocen como jabones metálicos. Típicamente, los compuestos (b) de la composición (I) se caracterizan por la **Fórmula I**:



en donde M es uno o más átomos metálicos, n es un número entero en el intervalo de 1 a 3, y R es el residuo de estos uno o más ácidos grasos de C10 a C22 (preferiblemente ácidos grasos de C10 a C20).

40 Habitualmente, el ácido graso es un ácido graso de C12 a C22, a menudo un ácido graso de C12 a C20. Más preferiblemente es un ácido graso de C12 a C18, siendo los ácidos grasos de C16 a C18 los más preferidos. Por "ácido graso Cx a Cy" se entiende un ácido graso que tiene de Cx a Cy átomos de carbono en su cadena alquílica. El ácido graso puede estar saturado o insaturado, siendo posibles mezclas de ambos. Cuando está insaturado, entonces se prefiere que el ácido graso no contenga más de 2 dobles enlaces C=C, preferiblemente no más de 1 doble enlace C=C. Sin embargo, se prefieren los ácidos grasos saturados. El ácido graso también puede ser un ácido graso hidrogenado. Preferiblemente, el ácido graso no es un ácido graso dímero.

45 Son particularmente adecuados para su uso en el presente documento ácido cáprico (ácido decanoico, C10:0), ácido láurico (ácido dodecanoico, C12:0), ácido mirístico (ácido tetradecanoico, C14:0), ácido palmítico (ácido hexadecanoico, C16:0), ácido palmitoleico (C16:1), ácido esteárico (ácido octadecanoico, C18:0), ácido oleico (C18:1, cis), ácido vaccénico (C18:1), ácido elaídico (C18:1), ácido araquídico (ácido eicosanoico, C20:0), ácido paulínico (C20:1), ácido gondoico (C20:1), ácido behénico (ácido docosanoico, C22:0), aceite de coco (mezcla de aceites básicamente C10 a C18), ácido neodecanoico y/o ácidos carboxílicos derivados de aceites hidrogenados (por ejemplo, aceite de palma hidrogenado). Son particularmente preferidos ácido palmítico (C16), ácido palmitoleico (C16:1), ácido esteárico (C18) y/o ácido oleico (C18:1). Más preferidos son ácido palmítico, ácido esteárico y/o ácido oleico. Particularmente preferido es ácido esteárico.

55 Los metales adecuados (M) incluyen litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, bario, titanio, zirconio, vanadio, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, hierro, níquel, cobre, zinc, boro, aluminio, galio, silicio, antimonio, bismuto y similares. Son preferidos zinc, calcio, zirconio y/o bismuto. Son preferidos, en particular, los átomos de metales divalentes. Los más preferidos son zinc, calcio y/o zirconio porque dieron la mejor solubilidad. Además, permiten

obtener efectos de mate muerto duraderos.

Los compuestos adecuados (b) incluyen, por ejemplo, estearato de zinc (también conocido como octadecanoato o diestearato de zinc), estearato de calcio, estearato de zirconio, estearato de natrio, estearato de litio, estearato de aluminio (también conocido como tristearato de aluminio, ALUGEL™) palmitato de zinc y/o neodecanoato de bismuto.

- 5 Son particularmente preferidos los estearatos metálicos. Los compuestos (b) preferidos son, por ejemplo, estearato de zinc, estearato de calcio y/o estearato de zirconio. Los más preferidos son estearato de zinc y/o estearato de calcio, ya que son los que mejor pasan el ensayo de envejecimiento por T° a 60 °C a 80 °C. El tamaño de partícula del estearato metálico utilizado puede adaptarse en función del uso final, como, por ejemplo, para tintas y barnices de sobreimpresión, donde se prefieren los estearatos metálicos de tamaño más fino.
- 10 Ventajosamente los compuestos (b) son compuestos saturados (es decir, ventajosamente no son compuestos etilénicamente insaturados). Los compuestos (b) típicamente no comprenden ningún grupo alilo, vinilo y/o (met)acrilato. En particular los compuestos (b) ventajosamente no comprenden ningún grupo (met)acrilato.

A menudo uno o más aditivos están presentes en el extendedor mate (I), compuestos (c). En general, los compuestos (c) se seleccionan entre uno o más aditivos estabilizantes de uso común. Ejemplos de aditivos adecuados (c) incluyen, pero sin limitación, estabilizantes térmicos, desespumantes, agentes de nivelación, agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes anticraterización, inhibidores de la sedimentación, absorbentes de UV, antioxidantes y similares.

- 15 En otra o la misma realización, los compuestos (c) pueden seleccionarse entre uno o más agentes matificantes diferentes de (a) y (b). Los ejemplos de los mismos incluyen los típicos agentes matificantes orgánicos y/o inorgánicos, como sílice y/o ceras, sino también otros tipos de agentes matificantes descritos como los (met)acrilatos de alquilo de C8-C20 monofuncionales (por ejemplo, acrilato de laurilo), etilhexanoato de zirconio, etc.

Los compuestos (a) en la composición (I) están generalmente presentes en una cantidad del 50 al 95 % en peso (por ciento en peso), típicamente en una cantidad del 60 al 95 % en peso, más típicamente en una cantidad del 65 al 95 % en peso, con respecto al peso total del extendedor mate (I). Preferiblemente, esta cantidad es del 70 al 90 % en peso y más preferiblemente esta cantidad es del 75 al 90 % en peso. Preferiblemente, los compuestos (b) en la composición (I) están presentes en una cantidad del 5 al 50 % en peso (por ciento en peso), típicamente del 5 al 40 % en peso (por

- 25 ciento en peso), más preferiblemente en una cantidad del 5 al 35 % en peso, con respecto al peso total del extendedor mate (I). Habitualmente, esta cantidad es del 5 al 30 % en peso, más típicamente es del 5 al 25 % en peso y lo más típicamente del 5 al 20 % en peso. A menudo, esta cantidad es del 10 al 30 % en peso, más típicamente es del 10 al 25 % en peso y lo más típicamente del 10 al 20 % en peso. Si se está usando más del 40 % en peso de compuestos (b), puede formarse un gel, con un impacto negativo en la capacidad de mezclarse bien con los demás ingredientes, aunque para algunas aplicaciones esto puede no ser molesto. A concentraciones de (b) por encima del 40 % en peso, puede ser beneficioso añadir un agente humectante y/o dispersante. Los compuestos (c) típicamente están presentes en una cantidad del 0 al 10 % en peso (por ciento en peso), con respecto al peso total del extendedor mate (I). Habitualmente, su cantidad es como máximo del 8 % en peso, más típicamente como máximo del 5 % en peso.
- 35 Cuando están presentes, típicamente se usan en una cantidad de al menos 0,1 % en peso, más típicamente al menos 0,5 % en peso. Lo más normal es que se usen en una cantidad del 0,1 al 3 % en peso. En lo anterior, cualquier cantidad mínima citada anteriormente puede combinarse con cualquier cantidad máxima citada.

Típicamente, las composiciones (I) son composiciones curables por radiación no acuosas (también denominadas composiciones curables por radiación al 100 %). Típicamente, la cantidad de disolventes (incluida el agua) en esta

- 40 composición es como máximo 5 % en peso, más preferiblemente como máximo 3 % en peso, lo más preferiblemente como máximo 1 % en peso, con respecto al peso total de la composición (I). En general, las composiciones (I) comprenden menos de 5 % en peso de disolventes. Habitualmente, no hay disolventes presentes en las composiciones (I), excepto pequeñas cantidades de disolventes que puedan estar presentes debido a la incorporación de aditivos (c).

Ventajosamente, un nivel de brillo de 80 como máximo, preferiblemente como máximo 60, más preferiblemente como máximo 50 y lo más preferiblemente como máximo 45 se obtiene con un ángulo de 85°. En general, el nivel de brillo a 60° es como máximo de 50 (satinado). Sin embargo, se prefieren los recubrimientos "mate muerto" con un nivel de brillo a 60° tras el curado, que típicamente es como máximo 15, preferiblemente como máximo 10, más preferiblemente como máximo 8 y lo más preferiblemente como máximo 7. En algunos casos, el nivel de brillo a 60° del recubrimiento mate tras el curado es como máximo 5, en casos particulares puede ser incluso tan bajo como 1-2. Los niveles de

- 45 brillo anteriores son para recubrimientos con un espesor seco (espesor tras el curado) de 12 µm. Una ventaja del uso de "extendedores mate" (I) es que los niveles de brillo mencionados pueden obtenerse para un amplio intervalo de espesores de recubrimiento. En general, los niveles de brillo mencionados pueden obtenerse para recubrimientos con un espesor seco de 6 a 120 µm.

Las composiciones (I) son fáciles de preparar. Los compuestos (a), (b) y, cuando están presentes, (c) pueden mezclarse simplemente entre sí y/o añadirse por etapas, en donde el orden de las etapas no desempeña ningún papel.

- 55

Las composiciones (I) son muy adecuadas para la preparación de recubrimientos mate (poco brillantes). En general, el nivel de brillo a 85° de los recubrimientos mate que pueden obtenerse con las composiciones (I) es como máximo 80, preferiblemente como máximo 60, más preferiblemente como máximo 50 y lo más preferiblemente como máximo 45. En general, el nivel de brillo a 60° es como máximo de 50 (satinado). Sin embargo, se prefieren los recubrimientos

mate muerto con un brillo a 60° tras el curado, que típicamente es como máximo 15, preferiblemente como máximo 10, más preferiblemente como máximo 8 y lo más preferiblemente como máximo 7. En algunos casos, el nivel de brillo a 60° de la capa mate tras el curado es como máximo 5, en casos particulares puede ser incluso tan bajo como 1-2. Los niveles de brillo indicados corresponden a recubrimientos con un espesor seco (espesor tras el curado) de 12 µm.

5 Una ventaja del uso de extendedores mate (I) es que los niveles de brillo mencionados pueden obtenerse para un amplio intervalo de espesores de recubrimiento. En general, los niveles de brillo mencionados pueden obtenerse para recubrimientos con un espesor seco de 6 a 120 µm.

10 Un aspecto de la invención se refiere al uso de una composición (I) para la preparación de composiciones (de recubrimiento) de bajo brillo (II) de acuerdo con la invención. Otro aspecto más de la invención se refiere a un método para preparar un recubrimiento de bajo brillo, comprendiendo dicho método las etapas de:

(i) aplicar una composición de recubrimiento preparada a partir de una composición (II) de la invención a al menos una superficie de un artículo o un sustrato,

(ii) seguida de una etapa de curado por radiación del recubrimiento,

15 para dar un recubrimiento mate con un nivel de brillo de 15 como máximo con un ángulo de 60° y un nivel de brillo de 50 como máximo con un ángulo de 85° para recubrimientos con un espesor seco (espesor después del curado) de 12 µm. Para más niveles de brillo que se pueden alcanzar ventajosamente, véase lo anterior. Una ventaja de la invención es que estos niveles de brillo pueden obtenerse en un amplio intervalo de espesores de recubrimiento. En general, pueden obtenerse para recubrimientos con un espesor seco de 6 a 120 µm, esto sin la necesidad absoluta de añadir (más) agentes matificantes como sílice y/o ceras.

20 Típicamente, sin embargo, uno o más agentes matificantes (adicionales), diferentes de los compuestos (b) y (c), se están añadiendo a una composición (I). Se observa un efecto sinérgico entre compuestos (b) y agentes matificantes estándar (d) como sílice y/o ceras, lo que permite obtener niveles de brillo aún más bajos. Añadiendo agentes matificantes inorgánicos y/u orgánicos (especialmente sílice) es más fácil obtener, por ejemplo, niveles de matificación inferiores a 10 con un ángulo de 60°.

25 Las composiciones matificantes curables por radiación (II) de la invención comprenden por lo tanto típicamente al menos un agente matificante inorgánico (d) y/o al menos un agente matificante orgánico (d) como es bien conocido en la técnica. Habitualmente está presente al menos un agente matificante inorgánico. Son particularmente preferidos óxidos inorgánicos y, los más preferidos, partículas de sílice.

30 El término "partícula" se usa en el presente documento para referirse a sólidos, bien singularmente o un conjunto de ellos (por ejemplo, polvo) que incluye esferoide(s), gránulo(s), fragmento(s) o trozo(s) de materia con forma o superficie regular o irregular. El término "óxidos inorgánicos" se usa para describir un compuesto binario de un elemento y oxígeno e incluye óxidos metálicos y semimetálicos. Ejemplos de tales óxidos pueden comprender SiO₂, Al₂O₃, AlPO₄, MgO, TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃ o mezclas de los mismos. Los óxidos inorgánicos mixtos pueden prepararse mediante técnicas de preparación convencionales, por ejemplo, comezcla, coprecipitación, cogelificación, etc. Los óxidos pueden encontrarse en diversas formas, incluyendo gelificados, precipitados, pirógenos, coloidales, etc. Los óxidos inorgánicos también pueden incluir minerales naturales, minerales procesados/activados, montmorillonita, atapulgita, bentonita, diatomita, arena de cuarzo, caliza, caolín, arcilla plástica, talco, pirofilita, perlita, silicato de sodio, silicato de sodio y aluminio, silicato de magnesio, silicato de aluminio y magnesio, hidrogel de sílice, gel de sílice, sílice pirógena, sílice precipitada, sílice dialfónica, zeolita de alúmina, tamices moleculares, tierra de diatomeas, sílice de fase inversa, arcilla blanqueadora y sus mezclas.

35 Los agentes matificantes inorgánicos estándar (d) incluyen sílice (por ejemplo, dióxido de silicio amorfo), tierra de diatomeas, talco, tiza y ceras. Preferiblemente, el agente matificante se selecciona del grupo que consiste en sílice, tierra de diatomeas, talco, tiza y mezclas de los mismos. A menudo se prefiere la sílice. La sílice puede ser sílice tratada o no tratada, o puede ser una mezcla de ambas. Ejemplos de agentes matificantes inorgánicos incluyen ACEMATT™ 3300 (una sílice pirogénica), ACEMATT™ TS-100, ACEMATT™ TS-100/20, ACEMATT™ HK-400, ACEMATT™ HK-450, ACEMATT™ 3600, AEROSIL™ R-7200 y AEROSIL™ R-9200 disponibles de Evonik Degussa; SYLOID™ ED5, SYLOID™ 162C, Syloid MX™ 306 y Syloid MX™ 309 disponibles de W.R. Grace & Co; GASIL™ ED-5, GASIL™ 23D, GASIL™ 23F, GASIL™ 35M, GASIL™ HP-230, GASIL™ HP-270, GASIL™ HP335, GASIL™ HP380, GASIL™ 937, GASIL™ EBN, GASIL™ HP-880 y SILCRON™ G-602 de PQ Corporation, DEUTERON™ MK de Deuteron y CP4-8991 de Grace & Co.

40 Ejemplos de agentes matificantes orgánicos adecuados (d) incluyen ceras orgánicas tales como (metilendiaminometiléter-policondensado) de Deuteron. CERAFLOR™ 988 de BYK es un ejemplo de agente matificante de cera de polietileno modificado con amida micronizada. Otros ejemplos adecuados incluyen LANCO™ 1930 y LANCOWAX™ PP 1362D de Lubrizol, y SASOLWAX™ 5413 de Sasol.

55 A menudo se usa una combinación de al menos un tipo de sílice y al menos una cera orgánica. En una realización particular de la invención, las composiciones (II) comprenden, por consiguiente, al menos un agente matificante inorgánico (d) y al menos un agente matificante orgánico (d).

El tipo de agente matificante puede elegirse para adecuarse a la aplicación final. Por ejemplo, cuando se usa GASIL™ 23D, se obtiene una película mate de alta transparencia. Pero cuando se usan GASIL™ UV-70C y/o ACEMATT™ 3300, se obtienen películas mates de baja transparencia. En general, la cantidad de (met)acrilatos monofuncionales, en particular la cantidad de (met)acrilatos de alquilo monofuncionales, más en particular, la cantidad de (met)acrilatos de alquilo monofuncionales de C8-C20 (como el acrilato de laurilo) se mantiene muy por debajo del nivel del 10 % en peso (por ciento en peso), preferiblemente por debajo de los niveles del 8 % en peso, más preferiblemente por debajo del nivel del 5 % en peso, con respecto al peso total de la composición (II). En una realización de la invención, no están presentes (met)acrilatos de alquilo monofuncionales de C8-C20 como el acrilato de laurilo, ya que pueden tener un impacto negativo sobre el olor, la reactividad a UV y el rendimiento.

Típicamente, las composiciones matificantes (II) de la invención comprenden del 0 al 20 % en peso (por ciento en peso) de agentes matificantes (d), con respecto al peso total de la composición (II). Cuando están presentes, su cantidad en la composición matificante (II) es típicamente del 0,1 al 15 % en peso, habitualmente del 0,5 al 10 % en peso, preferiblemente del 0,75 al 9 % en peso y lo más preferiblemente del 1 al 8 % en peso, con respecto al peso total de la composición (II). Cualquier cantidad mínima citada anteriormente puede combinarse con cualquier cantidad máxima citada anteriormente. Por ejemplo, la cantidad de agentes matificantes (d) en la composición puede ser del 0,1 % en peso al 20 % en peso o menos, o del 0,5 % en peso o más al 8 % en peso o menos.

Una ventaja de las composiciones de la invención es que se necesitan menores cantidades de agentes matificantes (d) como sílice y/o ceras que las requeridas típicamente en la técnica, lo que tiene un impacto positivo en la estabilidad de la composición. Las composiciones de la invención permiten obtener recubrimientos mate prácticamente sin cambio de brillo en un amplio intervalo de espesores de recubrimiento. Cuando se combina con bajos niveles de agentes matificantes (d), pueden obtenerse valores de brillo bajos sin pérdida de flexibilidad o rendimiento de la formulación.

El formulador usará el "extendedor mate" (I) en una cantidad de 10% a 40% en peso, típicamente de 15% a 30% en peso, y más típicamente de 15 a 25 % en peso, en relación con la cantidad total de la composición matificante curable por radiación (II) de la invención.

Cualquier cantidad mínima citada anteriormente puede combinarse con cualquier cantidad máxima citada anteriormente.

Típicamente, las composiciones matificantes (II) de la invención como tales comprenden del 0,1 al 40 % en peso (por ciento en peso) de jabones metálicos (b), con relación al peso total de la composición (II) de la invención. Su cantidad en la composición matificante (II) es típicamente del 0,1 al 20 % en peso, habitualmente del 0,1 al 15 % en peso, preferiblemente del 0,5 al 10 % en peso y lo más preferiblemente del 1 al 8 % en peso, con respecto al peso total de la composición (II). Cualquier cantidad mínima citada anteriormente puede combinarse con cualquier cantidad máxima citada anteriormente. Por ejemplo, la cantidad de agentes matificantes (d) en la composición puede ser del 1 % en peso o más y del 10 % en peso o menos.

Habitualmente, el usuario final añadirá además uno o más compuestos (met)acrilados (e), que pueden ser iguales o diferentes de los compuestos (met)acrilados (a) mencionados anteriormente. Habitualmente, se añade al menos un oligómero (met)acrilado (e), dependiendo de la elección y la cantidad de estos compuestos de las propiedades finales que se deseen. Los ejemplos de oligómeros (met)acrilados adecuados son los mismos que los enumerados anteriormente para los compuestos (a).

Pueden añadirse diluyentes reactivos (e) al "extendedor mate" (I) para reducir la viscosidad de la composición matificante (II) de la invención. El diluyente reactivo utilizado en el contexto de la invención típicamente contiene al menos un grupo curable por rayos de energía activa, más en particular al menos un grupo (met)acrilóilo, grupo alilo y/o grupo vinilo. Se prefieren los grupos vinilo y/o (met)acrilóilo. Los más típicos son los grupos (met)acrilóilo y, en particular, los grupos acrilóilo. Los compuestos de vinilo adecuados incluyen estireno, [alfa]-metilestireno, viniltolueno, bromoestirenos, terc-butilestireno, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida, acetato de vinilo, propionato de vinilo, pivalato de vinilo, estearato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, metil vinil cetona, etil vinil cetona, éteres vinílicos de alcoholes de C1-C20, 2,3-dihidrofurano, (met)acrilato de vinilo, éter alil vinílico, y éter divinílico de dioles de C1-C20, por ejemplo. Los compuestos (met)acrilados adecuados incluye (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de n-laurilo, (met)acrilato de octilo/decilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de fenoxietilo, mono(met)acrilato de nonilfenoletoxilato, (met)acrilato de 2-(-2-etoxietoxi)etilo, (met)acrilato de 2-butoxietilo, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol (HDD(M)A), di(met)acrilato de di o tri propilenglicol (DPGD(M)A, TPGD(M)A), di(met)acrilato de neopentilglicol etoxilado y/o propoxilado, tri(met)acrilato de pentaeritritol (PETI(M)A) y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, tri(met)acrilato de trimetilolpropano (TMPT(M)A) y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, tri(met)acrilato de di-trimetilolpropano (diTMPT(M)A) tri(met)acrilato de glicerol, hexaacrilato de di-pentaeritriol (DPHA) y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, di(met)acrilatos de dihidrohexitoles (como di(met)acrilato de isosorbida) y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, di(met)acrilato de bisfenol A y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, fenilglicidiléter(met)acrilato y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, los (met)acrilatos obtenidos de la esterificación con ácido (met)acrílico de éteres glicídlicos alifáticos, especialmente aquellos en los que la cadena alquílica comprende de 6 a 24 átomos de carbono, más preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono, y/o de ésteres glicídlicos de ácidos carboxílicos saturados e

insaturados, especialmente los ésteres glicídicos de ácidos alquilcarboxílicos de cadena larga en donde la cadena alquílica comprende de 6 a 24 átomos de carbono, más preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono.

Se prefieren los monómeros di y/o tri(met)acrilados, tales como di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol (HDD(M)A), di(met)acrilato de di o tri propilenglicol (DPGD(M)A, TPGD(M)A), tri(met)acrilato de trimetilolpropano (TMPT(M)A) y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, tri(met)acrilato de pentaeritrol (PETI(M)A) y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, di(met)acrilato de glicerol y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, di(met)acrilatos de dihidrohexitoles (como di(met)acrilato de isosorbida) y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, di(met)acrilato de bisfenol A y sus derivados etoxilados y/o propoxilados. En una realización de la invención al menos un monómero di y/o tri(met)acrilado está presente en la composición matificante curable por radiación (II) de la invención. Se prefiere mantener la cantidad de (met)acrilatos monofuncionales, en particular de (met)acrilatos de alquilo monofuncionales, más en particular la cantidad de (met)acrilatos de alquilo monofuncionales de C8-C20 (como acrilato de laurilo) muy por debajo del nivel del 10 % en peso (por ciento en peso), preferiblemente por debajo del 8 % en peso, más preferiblemente por debajo del 5 % en peso, con respecto al peso total de la composición matificante (II) de la invención. En una realización de la invención, no hay (met)acrilatos monofuncionales presentes en absoluto. En otra realización preferida de la invención, no hay presentes en absoluto monómeros de (met)acrilato estenoméricos, en este caso concreto, añadidos.

Los diluyentes reactivos típicamente son monómeros. Preferiblemente, la viscosidad de los diluyentes reactivos utilizados está en el intervalo de 5 mPa.s a 2 Pa.s a una temperatura de 25 °C y lo más preferiblemente es <500 mPa.s. Preferiblemente, los diluyentes reactivos utilizados tienen un peso molecular promedio en número (Mn) en el intervalo promedio de 100 a 1000 Dalton, más preferiblemente de 200 a 800 Dalton y lo más preferiblemente de 200 a 500 Dalton. Típicamente, el peso molecular promedio en peso (MW) es como máximo de 1000 Dalton.

Típicamente, la cantidad total de compuestos (met)acrilados presentes en la composición matificante (II) de la invención es del 40 al 95 % en peso (por ciento en peso), con respecto al peso total de la composición. Su cantidad en la composición matificante (II) típicamente es del 50 al 90 % en peso, habitualmente del 60 al 85 % en peso, preferiblemente del 70 al 80 % en peso y lo más preferiblemente del 75 al 80 % en peso, con respecto al peso total de la composición (II). Cualquier cantidad mínima citada anteriormente puede combinarse con cualquier cantidad máxima citada anteriormente.

La química del extendedor mate (I) permite alcanzar un amplio intervalo de niveles de brillo bajo, incluyendo niveles de brillo ultrabajo ("mate muerto") de <5 a 60°, sin necesidad absoluta de añadir disolventes o diluyentes (reactivos) monofuncionales.

La composición de la invención puede contener otros ingredientes convencionales (f) incluyendo disolventes orgánicos coalescentes, pigmentos, tintes, estabilizantes térmicos, desespumantes, agentes de nivelación, agentes anticraterización, rellenos, inhibidores de la sedimentación, absorbentes de UV, antioxidantes y similares introducidos en cualquier fase del procedimiento de preparación o posteriormente.

La composición de la invención ventajosamente es líquida y preferiblemente tiene una viscosidad de aplicación por debajo de 5.000 mPa.s, a menudo por debajo de 4.000 mPa.s, más preferiblemente por debajo de 2.000 mPa.s a una temperatura de 25 °C.

La baja viscosidad hace que sea muy fácil incorporar el extendedor mate (I) a las formulaciones de recubrimiento. El extendedor mate (I) es compatible con los polímeros y agentes matificantes utilizados habitualmente en aplicaciones 100 % UV, lo que los convierte en un compañero ideal para mezclas con, por ejemplo, (met)acrilatos de uretano, (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de epoxi, (met)acrílicos (met)acrilados, etc.

Las composiciones de la invención son particularmente útiles como composiciones de recubrimiento, o para proporcionar el componente principal de composiciones de recubrimiento (por ejemplo, composiciones de recubrimiento protectoras o decorativas), para lo cual pueden diluirse aún más con disolventes orgánicos volátiles. La formulación puede contener disolventes, pero está preferiblemente exenta de disolventes.

El disolvente orgánico volátil que puede utilizarse puede ser un hidrocarburo alifático o aromático tal como SOLVESSO™ 100(R), una mezcla de disolventes aromáticos con un contenido de disolventes aromáticos del 99,5 % en peso y que comprende principalmente dialquil y trialquil bencenos de C9-10. También son adecuados tolueno o xileno, alcoholes tales como n-butanol o isopropanol, ésteres tales como acetato de isobutilo, acetato de n-butilo, acetato de n-propilo, acetato de metilo o acetato de etilo, cetonas tales como acetona, metil isobutil cetona o metil etil cetona, éteres, éter-alcoholes o éter-ésteres tales como 3-etoxipropionato de etilo, éter metílico de propilenglicol, éter etílico de propilenglicol, éter n-propílico de propilenglicol o éter t-butílico de propilenglicol o una mezcla de cualquiera de ellos. El nivel y el tipo de disolvente utilizado dependerán de la viscosidad de los demás componentes y del método de aplicación previsto.

Sin embargo, preferiblemente, la composición (II) de la invención comprende como máximo el 50 % en peso (% en peso), más preferiblemente como máximo el 20 % en peso, lo más preferiblemente como máximo el 5 % en peso y especialmente como máximo el 0,5 % en peso de disolventes orgánicos (incluido el agua). Habitualmente, la composición de la invención está exenta disolventes orgánicos volátiles, excepto por algunas cantidades mínimas que

están presentes debido a las incorporaciones de aditivos, algunos de los cuales se suministran en un disolvente.

A menudo se añaden agentes humectantes (g) distintos de los jabones metálicos (b). Un ejemplo de los mismos, son agentes humectantes de sustrato. Tales agentes humectantes (e), cuando están presentes, típicamente están presentes en una cantidad de como máximo el 3 % en peso (% en peso), con respecto al peso total de la composición. Habitualmente, esta cantidad es como máximo del 2 % en peso, lo más preferiblemente como máximo el 1 % en peso.

Las composiciones matificantes (II) de la invención en general son fáciles de curar, usando el espectro completo de UV u otros medios adecuados. Las composiciones matificantes (II) de la invención pueden, por ejemplo, curarse bajo luz natural exterior, mediante haces de electrones, mediante radiación con lámpara ultravioleta (UV) y/o mediante curado con peróxido. Un recubrimiento que se prepara a partir de composiciones matificantes (II) de la invención en general se seca rápidamente, es lijable y tiene buena resistencia química

También es posible el curado mediante luz LED. Las fuentes de luz ultravioleta típicamente emiten a longitudes de onda entre 200 y 800 nm, una ventaja más de la presente invención es que es posible el curado con fuentes de luz LED UV, que típicamente emiten en un espectro con las longitudes de onda más intensas en el intervalo de 365 a 395 nm.

Sin embargo, lo más típico es el curado por radiación de luz ultravioleta. El curado puede realizarse con o sin el uso de fotoiniciadores. Típicamente sin embargo, las composiciones matificantes (II) de la invención comprenden al menos un fotoiniciador. Puede utilizarse cualquier fotoiniciador y sus mezclas capaces de generar radicales libres cuando se exponen a la radiación. Los fotoiniciadores preferidos incluyen IRGACURE™ 184; óxidos de acilfosfina, por ejemplo IRGACURE™ 819; o bencicetales tales como IRGACURE™ 651, disponibles de BASF, ADDITOL® BP (una benzofenona) comercializado por Allnex, e IRGACURE™ 1173 o IRGACURE™ BP (una benzofenona) disponibles de BASF. Cuando están presentes, la cantidad de fotoiniciadores en una composición matificante (II) de la invención es típicamente del 0,01 al 10 % en peso (% en peso), más preferiblemente del 1 al 8 % en peso, preferiblemente del 3 al 5 % en peso de al menos un fotoiniciador, con respecto al peso total de la composición.

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para preparar una composición matificante (II) de la invención, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- (i) proporcionar un "extendedor mate" (I) como se ha descrito anteriormente (cualquiera de los anteriores) o los ingredientes del mismo,
- (ii) añadir agentes matificantes (d) en las cantidades respectivas,
- (iii) opcionalmente, añadir otros compuestos (met)acrilados en las cantidades respectivas, y
- (iv) opcionalmente, añadir aditivos y/o disolventes en las cantidades respectivas,

en donde las etapas (i), (ii), (iii) y (iv) pueden estar en cualquier orden. Antes de la aplicación sobre un sustrato, pueden añadirse uno o más fotoiniciadores (v).

Disminuir la viscosidad de la composición (II) puede ayudar a obtener un acabado mate. Así pues, el método anterior puede comprender además una etapa (vi) de:

- (via) añadir diluyentes reactivos como DPGDA, HDDA, ODA, etc., y/o
- (vib) aumentar la temperatura de la composición matificante (II) hasta una temperatura de al menos 25 °C, preferiblemente al menos 30 °C, posiblemente al menos 50 °C y típicamente no más de 60 °C, esto antes de curar.

La temperatura de la composición matificante (II) puede aumentarse instalando una lámpara IR que caliente la superficie que se va a recubrir antes del curado por UV. Aumentar la temperatura como se ha indicado anteriormente tiene la ventaja adicional de que el jabón o jabones metálicos (b) migrarán más rápida y suavemente a la superficie del recubrimiento, con un impacto positivo en el acabado mate obtenido.

Tras una etapa de curado por radiación, se obtiene ventajosamente un recubrimiento mate con un nivel de brillo de 15 como máximo con un ángulo de 60° y de 50 como máximo con un ángulo de 85°, con un espesor de película curada de 12 µm.

Las composiciones matificantes (II) de la invención pueden aplicarse a una variedad de sustratos, incluyendo madera, cartón, metal, piedra, hormigón, vidrio, tela, piel, papel, plásticos, películas, láminas (papel y/o plástico), espuma, materiales compuestos y similares, mediante métodos convencionales, incluyendo cepillado, inmersión, recubrimiento por flujo, pulverización, rodillo, recubrimiento en cortina, y similares. Son particularmente útiles para proporcionar recubrimientos sobre madera, papel, sustratos de plástico y cartón. Son especialmente útiles para el recubrimiento de suelos elásticos (PVC), plásticos de consumo (ABS, PMMA, PC, PP,...) y láminas (PET, PVC, PP, PE,...). Las composiciones de la invención son además adecuadas en particular para su uso en armarios de cocina y baño, muebles, suelos, electrónica de consumo, aplicaciones para automóviles, aplicaciones gráficas (incluyendo flexografía, tintas de impresión offset, serigráfica y de chorro de tinta, pero también barnices de sobreimpresión en

papel y cartón, en películas de plástico como PE, PET, PP, etc.). Son especialmente adecuadas para su uso en la industria maderera (muebles, parquet, cocinas, construcción), así como en la industria del plástico, metal y hormigón (electrónica de consumo, automoción, construcción, protección de hormigón) y en la industria de las artes gráficas (tintas de impresión, barnices de sobreimpresión).

5 Las composiciones de la invención también son adecuadas para aplicaciones de campo sobre una amplia variedad de sustratos de suelos como madera, plástico, hormigón, materiales compuestos tales como MDF, materiales compuestos de plástico-madera para cubiertas y terrazo, suelos flexibles tales como VCT, vinilo, linóleo, PVC, caucho y corcho. También son adecuados para aplicaciones de campo en sustratos verticales, especialmente para el recubrimiento de molduras, tal como el recubrimiento de marcos de ventanas, puertas, contraventanas, cercas, maderaje, etc. Otros sustratos adecuados son los sustratos de láminas de papel.

Además, también son adecuadas para su uso en acabados mate y ultramate para productos electrónicos de gama alta (por ejemplo, teléfonos móviles, tabletas) y envases de lujo o material publicitario, envases alimentarios, envases de cosméticos, etc.

15 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden usarse tanto para aplicaciones interiores como exteriores. Las composiciones de acuerdo con la invención permiten obtener recubrimientos adecuados para su uso como recubrimiento monocapa o como una o más capas en un sistema multicapa. El recubrimiento suele ser una capa de acabado, aunque las composiciones curables por radiación de la invención también pueden usarse para la preparación de imprimaciones y/o selladores y/o capas de acabado. El recubrimiento (superior) puede ser transparente u opaco. Los recubrimientos opacos se aplican, por ejemplo, en la parte posterior de los teléfonos móviles u otros dispositivos electrónicos. Las composiciones de la invención también son muy adecuadas en la industria del automóvil, por ejemplo para el recubrimiento de faros, piezas decorativas, el recubrimiento de composiciones y/o materiales plásticos utilizados en la industria del automóvil.

20 Para recubrimientos sobre plásticos, un efecto mate muerto se combina a menudo con propiedades hápticas y/o un tacto suave que puede crearse mediante la adición de aditivos orgánicos y agentes matificantes como (DECOSILK™, DECOSOFT™ comercializados por Microchem).

25 Ambas capas de acabado, selladores y/o imprimaciones pueden prepararse a partir de las composiciones de acuerdo con la invención. Los recubrimientos pueden ser pigmentados y/o transparentes. En general, las imprimaciones se pueden lijar fácilmente. Las capas de acabado combinan ventajosamente un efecto mate con una excelente resistencia al rayado y/o a las manchas. Los selladores preparados a partir de composiciones curables por radiación de acuerdo con la invención permiten en general una alta carga pigmentaria.

La necesidad de menos agentes matificantes (d) se traduce en una mejora de las características reológicas, mayor transparencia, curado más profundo y prestaciones de resistencia a manchas y arañazos similares a las de los sistemas de alto brillo.

35 Las composiciones matificantes (II) de la invención son particularmente adecuadas para la preparación de recubrimientos. Las composiciones de la invención, sin embargo, también puede utilizarse para la preparación de una tinta, barniz de sobreimpresión, adhesivo y/o un artículo moldeado. Otro aspecto de la invención se refiere a un recubrimiento, tinta, barniz de sobreimpresión, adhesivo y/o artículo moldeado hecho de o que comprende al menos una composición curable por radiación de acuerdo con la invención.

40 Una realización particular de la invención se refiere a un recubrimiento preparado a partir de una composición curable por radiación de acuerdo con la invención.

En la invención también se proporciona un procedimiento para el recubrimiento de un artículo o un sustrato, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

(i) aplicar una composición matificante curable por radiación (II) de la invención a al menos una superficie de un artículo o un sustrato,

45 (ii) seguida de una etapa de curado por radiación del recubrimiento

para dar un recubrimiento mate que tiene un nivel de brillo de 15 como máximo con un ángulo de 60° y de 50 como máximo con un ángulo de 85°, con un espesor de película curada de 12 µm. Una ventaja de utilizar las composiciones de la invención es que este nivel de brillo puede obtenerse o recubrimientos que tienen un espesor seco (espesor de película curada) de 6 a 120 µm. De este modo, el efecto matificante puede obtenerse en una amplia variedad de espesores de recubrimiento. Se proporciona además un recubrimiento obtenido a partir de una composición de acuerdo con la invención o mediante un procedimiento de acuerdo con la invención.

55 También se proporciona un sustrato recubierto que comprende un recubrimiento que comprende una composición de acuerdo con la presente invención; y un uso de una composición de recubrimiento de acuerdo con la invención, para el recubrimiento de un sustrato que comprende las etapas de aplicación de la composición de recubrimiento al sustrato para formar un recubrimiento seguido de curado por radiación del recubrimiento para dar un recubrimiento mate que

5 tenga una medición de brillo de como máximo 15 con un ángulo de 60° y de como máximo 50 con un ángulo de 85°, con un espesor de película curada de 12 µm. También se proporciona un recubrimiento mate preparado recubriendo un sustrato con una composición (II) de la invención, teniendo dicho recubrimiento mate un brillo máximo de 15 con un ángulo de 60° y máximo de 50 con un ángulo de 85°, con un espesor de película curada de 12 µm. Una ventaja de utilizar las composiciones de la invención es que este nivel de brillo puede obtenerse o recubrimientos que tienen un espesor de película curada de 6-120 µm. De este modo, el efecto matificante puede obtenerse en una amplia variedad de espesores de recubrimiento. A lo largo de la invención, el brillo con ángulos de 60° y 85° se ha medido con un brillómetro BYK Gardner micro-TRI-gloss 20-60-85 de acuerdo con la norma DIN-67530.

10 Los recubrimientos que contienen el extendedor mate (I), tienden a tener un tacto más suave, y los diseñados para sustratos de madera presentan una mayor transparencia. El nuevo aglutinante tampoco influye negativamente en la flexibilidad o dureza del recubrimiento. Como resultado, el extendedor mate (I) es ideal para su uso en recubrimientos superiores y recubrimientos autosellantes.

15 La invención se describirá ahora con más detalle en los ejemplos que figuran a continuación, que en ningún caso pretenden estar limitados. A lo largo de la invención y en particular en los ejemplos se han aplicado los siguientes métodos de medición.

Materiales y métodos

Curado por UV:

20 El curado se realizó de la siguiente manera: se aplicaron capas de recubrimiento de 6-120 µm de espesor sobre tarjetas de opacidad de papel Leneta con un recubridor de barra. A continuación, los recubrimientos se curaron bajo luz UV a una velocidad de curado de 5 m/min utilizando lámparas de Hg de 40, 80 o 120 vatios/cm².

Mediciones de brillo:

A lo largo de la invención y también aquí las mediciones de brillo se realizaron con un brillómetro BYK Gardner micro TRI-gloss 20-60-85 de acuerdo con la norma DIN-67530.

Resistencia a las manchas:

25 Condiciones de ensayo:

Se aplica un recubrimiento de 80 µ seco mediante recubridor de barra sobre un papel Leneta blanco. A continuación, los recubrimientos se curaron bajo luz UV a una velocidad de curado de 5 m/min utilizando lámparas de Hg de 80 vatios/cm². Tras la irradiación, la muestra se estabiliza en una sala acondicionada (20 °C, 50 % HR) durante al menos 1 hora.

30 Evaluación:

La resistencia a las manchas se mide de la forma descrita Se coloca un producto (Z) sobre el recubrimiento durante un determinado periodo de tiempo (Y) y se cubre con una tapa de cristal para evitar que se seque al aire. Transcurrido el tiempo (Y), el producto (Z) se retirará con un pañuelo empapado en disolvente (S) o en una solución de agua/jabón. Se sometieron a ensayo los siguientes productos (Tabla 1):

35 Tabla 1:

Z	Y	S
rotulador negro (Artline 70 N)	5 minutos	IPA
eosina	16 horas	H ₂ O/detergente
Iso-betadina	16 horas	H ₂ O/detergente
Etanol/agua (50/50)	24 horas	Toallita seca
Vino tinto	24 horas	H ₂ O/detergente
Café	24 horas	H ₂ O/detergente
NH ₃ (10 %)	24 horas	H ₂ O
Mostaza	24 horas	H ₂ O/detergente

A continuación, se utiliza una escala del 1 al 5 para determinar y puntuar la resistencia a las manchas:

- 5 Sin mancha visual
- 4 Mancha muy clara
- 3 Mancha moderada
- 5 2 Mancha intensa
- 1 Mancha muy intensa

Resistencia química:

Este método determina si una película seca es resistente a un disolvente específico.

Condiciones de ensayo:

- 10 Se aplica un recubrimiento de 80 μ seco mediante recubridor de barra sobre un papel Leneta blanco. A continuación, los recubrimientos se curaron bajo luz UV a una velocidad de curado de 5 m/min utilizando lámparas de Hg de 80 vatios/cm². Tras la irradiación, la muestra se estabiliza en una sala acondicionada (20 °C, 50 % HR) durante al menos 1 hora.

Evaluación:

- 15 Un recubrimiento (X) se pone durante cierto período de tiempo (Y) en contacto con un disolvente (Z). Los diferentes productos sometidos a ensayo son NH₃ al 10 %, NaOH al 10 %, Etanol al 50 % (diluido en agua), agua, alcohol isopropílico y acetona. Posteriormente se evalúa el aspecto. También se puntúa visualmente el aspecto como: intacto, soluble, variación de brillo, fallo de adherencia, etc.

A continuación, se utiliza una escala del 1 al 5 para determinar y puntuar la resistencia química:

- 20 5 Sin mancha visual
- 4 Mancha muy clara
- 3 Mancha moderada
- 2 Mancha intensa
- 1 Mancha muy intensa

- 25 Viscosidad de cono y placa: de acuerdo con la norma ISO 3219

Estabilidad térmica:

- 30 En caso necesario, la muestra se homogeneiza antes de iniciar el ensayo. A continuación, se llena una botella de 30 ml con la muestra, dejando sólo el cuello sin llenar. A continuación, la muestra se introduce en un horno a la temperatura y el tiempo adecuados. Todos los días se comprueba la formación de gel: volteando a la muestra una vez para ver si se ha gelificado. Después del tiempo de ensayo prescrito, se saca la muestra del horno y se comprueba si hay geles. Si la muestra contiene geles, se detiene el ensayo. Típicamente se realizan dos ensayos de envejecimiento: 10 días a 60 °C (140 °F) y 10 días a 80 °C (176 °F). Se indica el número de días transcurridos hasta la gelificación de la muestra.

Sección de ejemplos:

- 35 Los extendedores mate (l) rebajan el brillo, incluso sin adición de agentes matificantes (d)

- Las composiciones de la invención se compararon con recubrimientos mate estándar que contienen sílice como agente matificante (EJ1-R). Los recubrimientos se aplicaron sobre papel Leneta negro utilizando un recubridor de barra y, a continuación, se curaron con UV bajo lámparas de Hg de 80 vatios/cm². El espesor seco de los recubrimientos era de 10-20-40-80 μ m, respectivamente. La composición de los recubrimientos y los niveles de brillo con ángulos de 60° y 85° respectivamente se dan en la Tabla 2. También se evaluó la resistencia a las manchas y la resistencia química. Salvo indicación contraria, las cantidades se expresan en partes.

- 45 Los datos de la Tabla 2 muestran que los recubrimientos preparados a partir de extendedores mate presentan un brillo más bajo (EJ2-3). Con la adición de agentes matificantes (extra) estándar se pueden alcanzar niveles de brillo por debajo de 5 con un ángulo de 60° ("efecto mate muerto"). La adición de jabones metálicos (b) no afecta negativamente a la resistencia a las manchas ni a la resistencia química.

Tabla 2

		EJ1-R*				EJ2				EJ3			
Acrilato de uretano (UA)		21				21				21			
Acrilato de poliéster (PEA)		21				-				-			
Extendedor mate **		-				20				20			
HDDA		42				-				42			
DPGDA		-				42				-			
ACEMATT®TS 100		2				-				2			
SYLOID™ 162C		8				-				8			
IRGACURE™ 1173 (PI)		2				2				2			
ADDITOL® BP (PI)		2				2				2			
		Receta matificante estándar				Ejemplo sin agentes matificantes de sílice				Ejemplo con agentes matificantes de sílice			
Viscosidad C&P 25 °C en mPas		486				227				927			
Reactividad (120 W Hg) 10 µm		20 m/min				20 m/min				15 m/min			
Espesor seco en µm		10	20	40	80	10	20	40	80	10	20	40	80
Niveles de brillo en hoja de Leneta negra	60°	8,4	8,8	7,3	7,1	13,5	12,6	13,7	13	3,6	2,5	2	1,8
	85°	21,8	32,1	29,1	20,8	38,9	32,1	35,9	30,8	20,5	24,2	29,6	24,6
Resistencia química y a las manchas a 5 m/min													
Mostaza		2				3				4			
Eosina al 2 %		2,5				2,5				1,5			
Café		4				4				3			
Iso-betadina		2,5				2,5				1,5			
NH ₃ al 10 %		4				4				4,5			
Etanol al 50 %		5				5				5			
Marcador N70		2,5				2,5				2			
Promedio		3,2				3,3				3,1			

* Sin agentes matificantes, el brillo con un ángulo de 60° estaría por encima de 90

** PEA/estearato de zinc/aditivo (85/14/1). El PEA es el mismo que el del EJ1-R

HDDA: diacrilato de hexanodiol, DPGDA: diacrilato de dipropilenglicol

Se puede conseguir una matificación por debajo de 15 añadiendo agentes matificantes inorgánicos estándar (d)

5 Se sometió a ensayo la compatibilidad de toda una gama de agentes matificantes inorgánicos de sílice (d) con los "extendedores mate". Se aplicaron recubrimientos con un espesor seco de 10-20-40-80 µm respectivamente mediante un recubridor de barra sobre papel Leneta negro. A continuación, los recubrimientos se curaron bajo luz UV a una velocidad de curado de 5 m/min utilizando lámparas de Hg de 120 vatios/cm². La composición del recubrimiento se da en la Tabla 3 y los resultados se resumen en la Tabla 4.

Los datos de la Tabla 4 muestran que se pueden alcanzar niveles de brillo a 60 °C por debajo de 10 con las sílices estándar. Incluso se pueden alcanzar fácilmente niveles de brillo por debajo de 5.

ES 3 015 399 T3

Tabla 3

	pep
Extendedor mate*	20
Acrilato de uretano	30
DPGDA	42
ADDITOL® BP (PI)	3
IRGACURE™ 1173 (PI)	2
Agentes matificantes de sílice	++

*PEA/estearato de zinc/aditivo (85/14/1)

Tabla 4:

			EJ4	EJ5	EJ6	EJ7	
Brillo a 60° en espesor seco			10 µm	20 µm	40 µm	80 µm	
Sílice	pep	Viscosidad (25 °C)	Brillo a 60°				
CP4-8991	10	3180	1,5	1,1	0,9	1,1	A
ACEMATT™ 3300	5	2000	2,4	2	1,6	1,4	B
ACEMATT™ 3600	10	1570	2,5	1,9	1,7	1,5	C
GASIL™ EBN	10	600	6,5	7,3	7,1	4,4	D
SYLOID™ 162C	10	860	5,7	5,8	4,7	4,5	E
ACEMATT™ TS 100	5	2390	2,4	2	1,9	1,4	F
SYLOID™ 162C SYLOID™ CP 4-8991	5 5	1280	4	3,7	3,1	2,4	G
SYLOID™ 162C GASIL™ EBN	5 5	1370	4	3,1	2,7	2	H
GASIL™ EBN ACEMATT™ 3300	5 5	2650	2,9	2,1	2	1,6	I
GASIL™ EBN ACEMATT™ 3300	7 3	1580	3,9	3,4	2,9	2,3	J
GASIL™ EBN ACEMATT™ 3300	8 2	1350	4,5	4,3	3,8	3	K

- 5 Se puede obtener una matificación por debajo de 15 utilizando menos agentes matificantes de sílice

Se aplicaron recubrimientos con un espesor seco de 20 µm mediante un recubridor de barra sobre un papel Leneta negro. A continuación, los recubrimientos se curaron bajo luz UV a una velocidad de curado de 5 m/min utilizando lámparas de Hg de 120 vatios/cm². Se midieron el brillo con un ángulo de 60° y la viscosidad de cono-placa a 23 °C. La composición del recubrimiento se da en la Tabla 5 y los resultados se resumen en la Tabla 6.

Tabla 5

	pep
Extendedor mate*	20
Acrilato de uretano	30
DPGDA	42
ADDITOL® BP (PI)	3
IRGACURE™ 1173 (PI)	2
Agentes matificantes de sílice	++

*PEA/estearato de zinc/aditivo (85/14/1)

Tabla 6A: viscosidad (cono y placa) a 23 °C

	EJ8	EJ9	EJ10	EJ11	EJ12	EJ13
Adición de sílice, pep	1,25	2,5	3,75	5	7,5	10
GASIL™ EBN		300		375	478	600
SYLOID™ 162C		316		459	690	860
ACEMATT™ TS 100	395	760	1250	2390		
CP4 8991		515		870	2010	3180
ACEMATT™ 3300	360	820	1200	2000		

5

Tabla 6B: brillo a 60° sobre papel Leneta negro

	EJ8	EJ9	EJ10	EJ11	EJ12	EJ13
Adición de sílice, pep	1,25	2,5	3,75	5	7,5	10
GASIL™ EBN		10,3		8,7	7	7,3
SYLOID™ 162C		9		7,5	6,2	5,8
ACEMATT™ TS 100	8,7	5,4	3,1	2		
CP4 8991		6,9		3,4	1,9	1,1
ACEMATT™ 3300	9,4	4,7	2,8	2		

Se puede conseguir una matificación por debajo de 10 añadiendo agentes matificantes orgánicos estándar (d)

10 Se aplicaron recubrimientos con un espesor seco de 10-20-40-80 µm de espesor mediante un recubridor de barra sobre papel Leneta negro. A continuación, los recubrimientos se curaron bajo luz UV a una velocidad de curado de 5 m/min utilizando lámparas de Hg de 120 vatios/cm². Se midió el brillo con un ángulo de 60° y el brillo con un ángulo de 85°. La composición del recubrimiento se da en la

ES 3 015 399 T3

Tabla 7 y los resultados se resumen en la Tabla 8.

Tabla 7

	pep
Extendedor mate*	20
Acrilato de uretano	30
DPGDA	42
ADDITOL® BP (PI)	3
IRGACURE™ 1173 (PI)	2
Agentes matificantes	++

*PEA/estearato de zinc/aditivo (85/14/1)

5 Tabla 8: Efecto de la adición de aditivos de cera

Aditivos de cera, 2 pep	Sílice 1/3TS100		2/3 EBN				Viscosidad			
	Cantidad	Viscosidad	Brillo a 60°				Brillo a 85°			
	Espesor seco (µm)		10	20	40	80	10	20	40	80
-	-	275	13,5	12,6	13,7	13	38,9	32,1	35,9	30,8
LANCO™ 1930	-	324	12,9	11,5	11,9	11,7	32,4	29,2	29,4	26,6
LANCOWAX™ PP 1362 D	-	320	11,6	9,9	10,5	10	31,6	26,6	27,2	22,8
SASOLWAX™ 5413	-	300	13,2	12,8	14,3	12,9	41	32,5	37	31
LANCO™ 1930	-	2835	3,1	2,4	2,4	2	18,9	22,9	31,4	27,4
LANCOWAX™ PP 1362 D	-	3020	3,2	2,6	2,4	1,9	19,2	24,6	30,9	23,3
SASOLWAX™ 5413	10	1610	4	3,2	3	2,6	19,5	20,3	27,6	24,6
LANCO™ 1930	10	1990	4,1	3,5	3,2	2,5	19,6	23,4	27	21,6
LANCOWAX™ PP 1362 D	10	1810	4,1	3,2	3	2,3	20,6	21,3	26,7	23,5
SASOLWAX™ 5413	8	2330	3,1	2,5	2,2	1,9	18,5	23,3	29,9	25,7

LANCO™ 1930: Cera sintética

SASOLWAX™ 5413: Parafina

LANCOWAX™ PP 1362 D: Polipropileno modificado

Ensayos de diferentes compuestos de zinc en una capa de acabado

- 10 Se aplicaron recubrimientos con un espesor seco de 80 µm de espesor mediante un recubridor de barra sobre papel Leneta negro. A continuación, los recubrimientos se curaron bajo luces UV a una velocidad de curado de 7 m/min utilizando 2 lámparas de 80 vatios/cm² Hg. Las mediciones del brillo a 60° se repitieron tras 2 semanas de tiempo de conservación. La composición de la capa de acabado se da en la Tabla 9. Los resultados se resumen en la Tabla 10.
- 15 Inicialmente, todos los catalizadores de Zn presentaban algunos niveles de extensión mate, pero este efecto desaparece tras 12 días de almacenamiento de la mezcla (véanse, por ejemplo, los ejemplos comparativos 17R y 18R), a menos que se hayan utilizado extendedores mate. En ese caso, el efecto mate se mantuvo y la dureza del recubrimiento siguió siendo buena. El mejor equilibrio de propiedades se obtiene con los extendedores mate (I) (véase, por ejemplo, el ejemplo 19). El ejemplo comparativo 17-R muestra que la longitud del ácido graso desempeña un papel.

ES 3 015 399 T3

Tabla 9:

	pep
Acrilato de uretano	30
DPGDA	42
ADDITOL™ BP (PI)	3
IRGACURE™ 1173 (PI)	2
SYLOID™ 162C	8
ACEMATT™ TS 100	2
LANCO™ PP 1362 D	2

Tabla 10:

	EJ16-R	EJ17-R	EJ-18R	EJ19
Formulación	Referencia	+ 5 pep Octoato de Zn	+ 5 pep Acrilato de Zn	+ 20 pep Extendedor mate*
Brillo a 60°	21,1	13,1	12,2	8,7
Dureza PERSOZ	147	121	159	138
Brillo a 60° **	20,3	34,2	30,2	8,6

*PEA/estearato de zinc/aditivo (85/14/1), ** Repetir después de 2 semanas de tiempo de conservación de las mezclas

5 Efecto mate junto con buenas propiedades mecánicas y químicas

Se aplicó un recubrimiento DC sobre madera sellada (EBECRYL® 8332). Se aplicó una capa de acabado en la cantidad de 8 a 15 g/m². A continuación, los recubrimientos se curaron bajo luz UV a una velocidad de curado de 2X 7 m/min utilizando lámparas de Hg de 80 vatios/cm². Se investigaron la velocidad de curado y las propiedades mecánicas (Tabla 11). Los agentes matificantes presentan una clara ventaja sobre otros agentes utilizados en la técnica, como el ODA (acrilato de octildecilo) (Tabla 12). En la Tabla 13 se comparan diferentes extendedores mate (EJ26-35).

10

Tabla 11:

	EJ20-R	EJ21
Acrilato de uretano	21	21
Acrilato de poliéster	21	-
DPGDA	40	40
ODA**	-	-
Extendedor mate*	-	20
ACEMATT™ OK 520	8	8
IRGACURE™ 1173	2	2
ADDITOL® BP	2	2
	Receta estándar	Extendedor mate
Viscosidad C&P 25 °C en mPas	1020	2510

ES 3 015 399 T3

		EJ20-R	EJ21	
Reactividad (120 W Hg) 10 µm		15 m/min	15 m/min	
Brillo sobre madera	60°	Perpendicular a los nervios	11,8	7,3
		Paralelo a los nervios	15,1	8,2
	85°	Perpendicular a los nervios	26,7	16,4
		Paralelo a los nervios	51,8	33,6
Prueba de la moneda		superada	superada	
Hamberger		>38 N	29 N	
Pluma Ericksen		16 N	13 N	
Lana de acero		superada	superada	
Resistencia a manchas y química 5 m/m	Mostaza		2	3
	Eosina al 2 %		3	2
	Café		5	5
	Iso-betadine		2	2
	NH ₃ al 10 %		5	5
	Etanol al 50 %		5	5
	Rotulador N70		3,5	4
	<u>Promedio</u>		<u>3,6</u>	<u>3,7</u>

*PEA/estearato de zinc/aditivo (85/14/1); **ODA: acrilato de octildecilo

ES 3 015 399 T3

Tabla 12:

			EJ22-R	EJ23-R	EJ24-R	EJ25
Acrilato de uretano			30	30	30	30
Acrilato de poliéster			10	10	10	10
DPGDA			42	42	42	42
ODA			-	10	20	-
Extendedor mate*			-	-	-	20
SYLOID™ 162C			8	8	8	8
ACEMATT™ TS100			2	2	2	2
LANCO™ PP 1362			2	2	2	2
IRGACURE™ 1173			3	3	3	3
ADDITOL® BP			2	2	2	2
			Receta estándar	ODA	ODA	Extendedor mate
Brillo sobre madera	60°	Perpendicular a los nervios	13-14	6-7	5-7	11,5
		Paralelo a los nervios	15-18	9-13	9-14	12,5-13
	85°	Perpendicular a los nervios	35-39	11-15	15-18	26-33
		Paralelo a los nervios	70-71	40-54	43,5-44	58-63
Prueba de la moneda (clasificación)			1	3	4	1
Hamberger en N (Newton)			>38 N	25 N	20 N	>38 N
Pluma Ericksen en N (Newton)			18 N	21 N	15-18 N	18-21 N
Lana de acero: 50 DR + 1 kg de peso			superada	no superada	no superada	superada
Resistencia a manchas y química 5 m/m	Mostaza		3	3	3	4
	Eosina al 2 %		3	2	2	3
	Café		5	4	4	5
	Iso-betadine		2	2	2	3
	NH ₃ al 10 %		5	4	4	5
	Etanol al 50 %		5	5	5	5
	Rotulador N70		4	4	3	3
	<u>Promedio</u>		<u>3.9</u>	<u>3.7</u>	<u>3.7</u>	<u>4.0</u>

*PEA/estearato de zinc/aditivo (85/14/1)

Tabla 13:

Aguifinante	Jabón metálico	% de carga	Estabilidad de envejecimiento por T° a los 10 días		Extensor mate en SPF F7.2*	DC on Leneta paper											EJ		
			60°	80°		Brillo 80 µm húmedo			Ensayo manchas 24 h					Ensayo de brillo 60° a diferentes espesores					
						20°	60°	85°	ETCH al 50 %	Vino tinto	café	NH ₃ al 10 %	Eosina al 2 %	Mostaza	90µ	40µ		24µ	12µ
PEA (4f)	Estearato de Zn – Univar	28	OK	OK	10 pep	0,5	5,6	28,5	5	5	5	3	2	3	8,0	6,8	7,6	7,7	28
EA en diluyente			OK	5 días		0,5	5,4	22,0	5	5	4	3	2	3	6,0	5,7	7,5	7,2	27
TMP(OE)MTA			OK	OK		0,4	3,8	19,9	5	5	3	3	2	3	5,5	6,6	6,8	5,8	28
PEA			OK	OK		0,5	5,8	28,1	5	5	4	3	2	3	5,5	5,4	6,5	6,2	29
TMP(OE)MTA	Estearato de Ca Ceasit – Baerlecher	28	OK	OK	10 pep	1,9	9,5	23,6	5	5	5	4	2	3	3,1	3,3	4,4	5,0	30
	Estearato de Zn – PS Barlecher		OK	OK		2,4	13,6	42,1	5	5	5	4	2	3	6,7	6,8	6,8	6,3	31
PEA (4f)	Estearato de Al – FACI	20	--	--	20 pep	1,3	11,7	35,9	-	-	-	-	-	-	11,0	11,7	12,7	10,6	32
	Estearato de Ca DW – FACI		--	--		0,8	8,4	34,8	4	4	4	4	2	3	7,3	7,4	8,5	8,3	33
	Estearato de Ca S – FACI		--	--		0,9	8,7	29,1	4	4	4	4	2	3	7,5	7,2	7,5	8,0	34
	Estearato de Li – FACI		--	--		0,5	5,7	24,0	-	-	-	-	-	-	5,4	4,7	4,9	4,1	35

-- No ensayado

* Composición - véase la Tabla 9

5 PEA: Acrilato de poliéster, EA: Acrilato de epoxi

REIVINDICACIONES

1. Una composición matificante curable por radiación (II) que comprende:
 - del 10 al 40 % en peso de una composición de recubrimiento curable por radiación (I) que consiste esencialmente en:
 - 5 a. del 20 al 95 % en peso de uno o más compuestos (met)acrilados (a),
 - b. del 5 al 80 % en peso de una o más sales metálicas de un ácido graso de C10 a C22 (b), y
 - c. del 0 al 10 % en peso de uno o más de los compuestos (c) diferentes de (a) y (b), en donde los % en peso de los compuestos (a) a (c) suman el 100 %, y
 - opcionalmente, del 0 a 20 % en peso de uno o más agentes matificantes (d), diferentes de los compuestos (b),
 - 10 - en donde, después del curado por radiación se obtiene un recubrimiento mate con un nivel de brillo de 15 como máximo con un ángulo de 60° y de 50 como máximo con un ángulo de 85°, con un espesor de película curada de 12 µm.
2. La composición matificante de la reivindicación 1, en donde los compuestos (a) se seleccionan del grupo que consiste en (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de epoxi, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliéter modificados con amina, (met)acrilatos acrílicos y/o (met)acrilatos de uretano.
3. La composición matificante de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el metal es un metal divalente.
4. La composición matificante de la reivindicación 3, en donde el metal se selecciona del grupo que consiste en calcio, zinc y/o zirconio.
5. La composición matificante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el ácido graso se selecciona entre ácidos grasos de C16 a C18.
6. La composición matificante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los compuestos (b) no comprenden ningún grupo (met)acrilóilo.
7. La composición matificante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto (b) se selecciona entre estearato de zinc y/o estearato de calcio.
- 25 8. La composición matificante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende menos del 5 % en peso de disolventes.
9. La composición matificante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad de compuestos (b) en la composición es del 0,1 al 20 % en peso, con respecto al peso total de la composición.
- 30 10. La composición matificante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad de agentes matificantes (d) en la composición matificante es del 0,5 al 15 % en peso, con respecto al peso total de la composición.
11. La composición matificante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los agentes matificantes (d) se seleccionan entre sílice y/o ceras.
12. La composición matificante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad de (met)acrilatos de alquilo monofuncionales en la composición está por debajo del nivel del 10 % en peso.
- 35 13. Un procedimiento para la fabricación de una composición matificante curable por radiación (II) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
 - (i) proporcionar una composición curable por radiación (I) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
 - (ii) si se desea, añadir agentes matificantes (d),
 - 40 (iii) añadir opcionalmente otros compuestos (met)acrilados y
 - (iv) opcionalmente, añadir aditivos y/o disolventes,
 en donde las etapas (i), (ii), (iii) y (iv) pueden estar en cualquier orden.
14. Un procedimiento para el recubrimiento de un artículo o un sustrato, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
 - 45 (i) aplicar una composición matificante curable por radiación (II) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones

ES 3 015 399 T3

1 a 12 a al menos una superficie de un artículo o un sustrato,

(ii) seguida de una etapa de curado por radiación del recubrimiento para dar un recubrimiento mate que tiene una medición de brillo de 15 como máximo con un ángulo de 60° y de 50 como máximo con un ángulo de 85°, con un espesor de película curada de 12 μm .

- 5 15. Un sustrato obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el sustrato se selecciona del grupo que consiste en madera, plástico, películas y/o láminas.
16. Un recubrimiento, tinta, barniz de sobreimpresión o un adhesivo preparado a partir de una composición curable por radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 10 17. El uso de una composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para reducir el nivel de brillo a como máximo 50 con un ángulo de 60° y como máximo 80 con un ángulo de 85° para un recubrimiento con un espesor seco de entre 6 y 120 μm .