

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 927 734**

51 Int. Cl.:

C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/81 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08L 75/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2015 PCT/EP2015/060998**
87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015 WO15177151**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2015 E 15723934 (4)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2022 EP 3145972**

54 Título: **Composiciones acuosas curables por radiación con flujo de polímero controlado**

30 Prioridad:

21.05.2014 EP 14169199

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.11.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TIELEMANS, MICHEL;
SALVIATO, JEAN-YVES y
BAURANT, JEAN-NOËL**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 927 734 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones acuosas curables por radiación con flujo de polímero controlado

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones curables por radiación a base de poliuretanos etilénicamente insaturados con un flujo de polímero controlado, a su proceso de elaboración y sus usos.

Antecedentes de la invención

10 Los polímeros a base de agua para aplicaciones de revestimiento representan un mercado en crecimiento debido a las crecientes preocupaciones ambientales y de salud laboral asociadas con el uso de disolventes. En general, estos polímeros a base de agua se construyen a partir de polímeros de alto peso molecular con una temperatura de transición vítrea relativamente alta, como es el caso de los látex acrílicos y vinílicos obtenidos a partir de la polimerización en emulsión que se usan ampliamente para aplicaciones de pintura y barniz para interiores y exteriores. Debido a las características intrínsecas requeridas para el polímero disperso, la temperatura mínima de formación de película generalmente está por encima de 20°C y se deben usar disolventes coalescentes, perjudiciales para el contenido de COV, para facilitar el proceso de aplicación. El flujo de polímero resultante después de la formación de la película generalmente proporciona un revestimiento de brillo bajo a medio. Aunque el brillo del revestimiento se puede reducir fácilmente a valores más bajos con el uso de una formulación adecuada (por ejemplo, añadiendo sílice coloidal), es extremadamente difícil obtener un revestimiento de muy alto brillo con un buen "efecto espejo" con esos polímeros acuosos.

15 Las dispersiones de poliuretano etilénicamente insaturadas se caracterizan por un tamaño de partícula promedio bajo y una distribución de tamaño de partícula estrecha asociada con una excelente estabilidad coloidal. Suelen presentar temperaturas mínimas de formación de película (MFFT, por sus siglas en inglés) bajas. Por lo general, se secan físicamente y proporcionan un revestimiento seco y duro antes del curado, debido a la presencia de segmentos duros de uretano y urea en el polímero. Sin embargo, es posible diseñar polímeros específicos que proporcionen un flujo de polímero mucho mayor durante la formación de la película, lo que da como resultado una aplicación de un revestimiento de muy alto brillo con un excelente "efecto de espejo", denominado Distinción de Imagen (DOI, por sus siglas en inglés) y una buena "cobertura", denominada 'cuerpo' o 'poder de ocultación' en relación con la capacidad del revestimiento para minimizar la rugosidad de la superficie original que se pudiera telegrafiar. Dichos polímeros se pueden obtener equilibrando su peso molecular, su temperatura de transición vítrea (T_g) y su carácter hidrófilo (iónico o no iónico) en asociación con la presencia de diluyentes reactivos no volátiles (poliacrilato). El antagonismo entre el buen flujo de polímero requerido durante el proceso de aplicación y la resistencia química y mecánica requerida posteriormente se puede resolver ventajosamente mediante el curado por energía del polímero, ya que la formación de la película y el curado por radiación se llevan a cabo en dos pasos secuenciales distintivos durante el proceso de aplicación de la dispersión polimérica. Por lo general, se puede lograr un alto nivel de desempeño para estas composiciones de revestimiento curadas por energía mediante la alta densidad de reticulación, que incluye excelentes propiedades ópticas y de adhesión, así como una resistencia mecánica y química superiores.

20 A pesar de las mejoras que ofrece la tecnología anterior, adicionalmente es necesario controlar el flujo de polímero durante y después de la formación de la película para evitar defectos durante la aplicación. Puede ocurrir, por ejemplo, que el polímero se acumule en una capa relativamente gruesa alrededor de las pistolas pulverizadoras o en los filtros o en otras piezas de la máquina, lo que garantiza el reciclaje del exceso de pulverización. Este lecho de polímero seco no deseado, que se puede hinchar con un poco de agua residual, cae fácilmente sobre los sustratos o en otras partes de la máquina. Esto crea defectos y problemas de limpieza y afecta a la robustez y a la productividad del proceso de revestimiento en general. Además de eso, el revestimiento seco antes del curado es muy pegajoso o incluso "húmedo", lo que lo hace sensible a la acumulación de polvo y huellas dactilares e impone severas restricciones en la manipulación de los objetos revestidos (bordes pegajosos). Estos materiales revestidos no se pueden apilar sin serias precauciones.

25 El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 2009/270581 se refiere a una composición acuosa que comprende un prepolímero de poliuretano etilénicamente insaturado (A). En el Ejemplo 1, a este poliuretano (A) se le añade un segundo poliuretano (EBECRYL[®] 1290). El prepolímero (A) tiene un alto grado de instauración.

30 El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 2011/0112244 describe una composición acuosa que comprende un poliuretano etilénicamente insaturado (A) que comprende 0,2 meq/g de grupos alofanato. El poliuretano (A) se obtiene mediante un proceso en donde el poliisocianato se usa en exceso para permitir la formación de dichos grupos alofanato mediante el injerto de cadenas que llevan grupos isocianato libres en enlaces uretano de otras cadenas. Como consecuencia de la reacción de injerto, no se forma in situ ningún otro poliuretano insaturado junto con (A) en cantidades detectables.

35 Las composiciones de la técnica carecen de un buen equilibrio de prestaciones entre propiedades ópticas, resistencia química y propiedades mecánicas.

Existe una demanda continua de sistemas poliméricos a base de agua mejorados adicionales en los que se pueda

controlar el flujo de polímero seco, superando así algunos o todos los problemas antes mencionados.

Descripción de la invención

En este contexto, se proporciona ahora una composición acuosa curable por radiación (I) que comprende:

- 5 – al menos un poliuretano etilénicamente insaturado (A) obtenido a partir de la reacción de al menos un compuesto de poliisocianato (Ai); al menos un compuesto etilénicamente insaturado (Aii) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato; al menos un compuesto hidrófilo (Aiii) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato y al menos otro grupo capaz de hacer que el polímero de poliuretano sea dispersable en medio acuoso como tal o tras la formación de una sal; opcionalmente, al menos un poliol (Aiv); opcionalmente, al menos un compuesto adicional (Av) diferente del poliol (Aiv) y que comprende al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato; y opcionalmente, al menos un compuesto electrófilo reactivo (Avi); caracterizándose preferiblemente dicho poliuretano etilénicamente insaturado (A) por un peso molecular que está por encima de 1.000 Daltons;
- 10 – al menos un poliuretano etilénicamente insaturado (B), diferente del poliuretano (A), obtenido a partir de la reacción de al menos un compuesto poliisocianato (Bi); al menos un compuesto etilénicamente insaturado (Bii) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato; opcionalmente, al menos un poliol (Biv); opcionalmente, al menos un compuesto adicional (Bv) diferente del poliol (Biv) y que comprende al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato; y opcionalmente, al menos un compuesto electrófilo reactivo (Bvi); caracterizándose preferiblemente dicho poliuretano etilénicamente insaturado (B) por un peso molecular que está por debajo de 10.000 Daltons; y
- 15 – opcionalmente, al menos un compuesto etilénicamente insaturado (C) diferente de (A) y (B);

en donde la relación equivalente de grupos reactivos con isocianato proporcionados por los compuestos (Aii) a grupos isocianato proporcionados por los compuestos (Ai) está por encima del 50 % y es como máximo el 99 %; y

25 con la condición de que si se usan polioles (Aiv) y/o (Biv), (Aiv) son polioles saturados y (Biv) pueden ser polioles saturados y/o polioles insaturados;

en donde la composición curable por radiación (I) comprende en relación con el peso total de (A), (B) y (C), al menos un 2,5 % en peso de los compuestos (B); y

30 en donde la composición curable por radiación (I) en forma seca tiene una viscosidad de fluencia en estado estacionario η_{30} , expresada como la viscosidad aparente después de un tiempo de deformación de 30 minutos con una carga $\sigma_0 = 50$ Pa a 23°C, que está por encima de $1 \cdot 10^3$ Pa·s, preferiblemente está por encima de $1,10^4$ Pa·s.

Cuando se usan polioles (Aiv) y/o (Biv), (Aiv) está preferiblemente saturado mientras que (Biv) puede estar saturado y/o insaturado.

35 Por polioles saturados se entiende polioles que no contienen dobles enlaces carbono-carbono que bajo la influencia de irradiación y/o de un (foto)iniciador pueden sufrir una polimerización por radicales. Dichos compuestos pueden comprender grupos aromáticos, ya que generalmente se sabe que los dobles enlaces carbono-carbono contenidos en los anillos aromáticos son inertes en estas condiciones.

40 Por polioles insaturados se entiende polioles que contienen dobles enlaces carbono-carbono que bajo la influencia de irradiación y/o de un (foto)iniciador pueden sufrir una polimerización por radicales. Los dobles enlaces carbono-carbono se eligen generalmente entre grupos (met)acrílicos y/o alílicos, preferiblemente son grupos (met)acrílicos, lo más preferiblemente grupos acrílicos. En la presente invención, se debe entender que el término "(met)acril" abarca compuestos o derivados tanto de acrilato como de metacrilato, así como mezclas de los mismos. A menudo se prefieren los compuestos acrilados.

45 Una ventaja de las composiciones curables por radiación (I) de la invención con un valor de fluencia controlado (viscosidad de fluencia en estado estacionario η_{30}) en comparación con los productos existentes es que requieren solo del uso de cantidades limitadas de diluyentes reactivos para lograr un flujo aceptable compatible con la aplicación.

50 En la presente invención, la viscosidad de fluencia en estado estacionario η_{30} se mide según el siguiente método. Para simular el comportamiento de flujo de una gota de resina sometida a tensión gravitacional, las propiedades de fluencia del polímero seco se determinan después de la evaporación del agua y antes del curado con UV usando un reómetro rotacional. Una estimación de la tensión que actúa sobre una gota con un diámetro $d \approx 5$ mm bajo gravedad normal se proporciona por $g(\rho_{\text{resina}} - \rho_{\text{aire}})d \approx 50$ Pa donde $g \approx 9,81$ m/s² es la aceleración gravitatoria y donde $\rho_{\text{resina}} \approx 1$ g/cm³ y $\rho_{\text{aire}} \approx 1$ mg/cm³ son la gravedad específica de la resina y del aire, respectivamente. El polímero seco se obtiene mediante colada de la dispersión líquida (I) en una copa de aluminio y por evaporación del agua a temperatura ambiente durante 72 h seguido de un tratamiento térmico a 50°C durante 24 h en un horno de convección. Después

de este minucioso procedimiento de secado, la capa de polímero tiene un espesor de entre 500 y 800 μm . Por lo general, el fondo de la copa de aluminio se cubre con un papel antiadherente (Loparex Poly Slik 111/120) para facilitar la separación del polímero seco de la copa. El polímero seco se corta como una muestra circular con un diámetro de 25 mm. Las propiedades de fluencia se miden usando un reómetro MCR300 de Anton Paar equipado con un sistema de placas paralelas con un diámetro $\varnothing = 25$ mm y un control de temperatura Peltier. Después de cargar la muestra circular de polímero entre las placas, el espacio se fija en ≈ 500 μm usando una fuerza normal que no exceda de 1 N. Antes de la prueba de fluencia real, se aplica una etapa de previa de cizallamiento oscilatorio de 1 min a una frecuencia $\omega = 0,1$ Hz seguido de un período de reposo de 2 min. Luego se realiza la prueba de fluencia aplicando una tensión cortante constante de $\sigma = 50$ Pa durante un período de 30 min mientras se registra la deformación por cortante γ de la muestra. Después de 30 min, se calcula la viscosidad de fluencia en estado estacionario a partir de la derivada temporal de la deformación por cortante como $\eta_{30} = \sigma / (d\gamma/dt)$.

Típicamente, la composición curable por radiación (I) de la invención tiene una viscosidad de fluencia en estado estacionario η_{30} a 23°C como se definió anteriormente que está por encima de $1 \cdot 10^3$ Pa·s.

Preferiblemente, sin embargo, la composición curable por radiación (I) de la invención tiene una viscosidad de fluencia en estado estacionario η_{30} a 23°C como se definió anteriormente que está por encima de $5 \cdot 10^3$ Pa·s, preferiblemente por encima de $1 \cdot 10^4$ Pa·s, más preferiblemente por encima de $1 \cdot 10^5$ Pa·s, aún más preferiblemente por encima de $1 \cdot 10^6$ Pa·s. En algunas realizaciones, esta viscosidad de fluencia en estado estacionario η_{30} puede estar por encima de $1 \cdot 10^7$ Pa·s, aún por encima de $1 \cdot 10^8$ Pa·s.

En general, la composición curable por radiación (I) de la invención tiene una viscosidad de fluencia en estado estacionario η_{30} a 23°C como se define arriba de entre $1 \cdot 10^3$ Pa·s y $1 \cdot 10^8$ Pa·s, más preferiblemente de entre $1 \cdot 10^4$ Pa·s y $1 \cdot 10^7$ Pa·s. En una realización de la invención, la composición curable por radiación (I) de la invención tiene una viscosidad de fluencia en estado estacionario η_{30} a 23°C de entre $1 \cdot 10^4$ Pa·s y $5 \cdot 10^6$ Pa·s. En otra realización de la invención, la composición curable por radiación (I) de la invención tiene una viscosidad de fluencia en estado estacionario η_{30} a 23°C de al menos $1 \cdot 10^3$ Pa·s.

Cuando la viscosidad de fluencia en estado estacionario η_{30} a 23°C como se define arriba está por debajo de $1 \cdot 10^3$ Pa·s, el flujo de polímero en algunos casos puede empezar a dar problemas durante el proceso de aplicación (ver introducción). Dichos problemas son, por ejemplo, fácil caída del exceso de pulverizado sobre los sustratos o sobre la máquina, lo que crea defectos de revestimiento y problemas de limpieza; alta sensibilidad a la recolección de polvo y a las huellas dactilares; restricciones severas para la manipulación de los objetos revestidos debido a los bordes pegajosos. Cuando la viscosidad de fluencia en estado estacionario η_{30} a 23°C como se define arriba está por encima de $1 \cdot 10^9$ Pa·s, el flujo de polímero se puede reducir de tal manera que ya no se puede obtener ninguna medición en las condiciones de prueba indicadas. Entonces, el revestimiento se vuelve gradualmente menos adecuado para exhibir los atributos de alto brillo (como un efecto de espejo y/o poder cubriente) descritos en esta invención.

Por un compuesto "etilénicamente insaturado" se entiende un compuesto que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado polimerizable. Por grupos "etilénicamente insaturados" polimerizables se entiende en la presente invención dobles enlaces carbono-carbono que, bajo la influencia de la irradiación y/o de un (foto)iniciador, pueden experimentar polimerización por radicales. Los grupos polimerizables etilénicamente insaturados se eligen generalmente entre grupos (met)acrílicos y/o alílicos, preferiblemente son grupos (met)acrílicos, lo más preferiblemente grupos acrílicos. En la presente invención, se debe entender que el término "(met)acril" abarca compuestos o derivados tanto de acrílico como de metacrílico, así como mezclas de los mismos. A menudo se prefieren los compuestos acrilados.

Por un "compuesto electrófilo reactivo" se entiende un compuesto que comprende al menos un grupo reactivo electrófilo capaz de incorporarse o injertarse en los polímeros de poliuretano (A) y/o (B). Preferiblemente, el compuesto electrófilo reactivo (vi) se injerta en los polímeros de poliuretano (A) y/o (B) al reaccionar con los sitios nucleófilos presentes en ellos, como por ejemplo las funciones uretano o urea presentes en la cadena principal del polímero, o el grupo ácido carboxílico proporcionado por el compuesto (Aiii) capaz de hacer que el polímero de poliuretano (A) sea dispersable en un medio acuoso (típicamente agua). Ejemplos de grupos reactivos electrófilos son grupos isocianato, grupos epoxi, grupos aziridina, al menos un grupo carbodiimida y/o grupos oxetano. Otros ejemplos de grupos reactivos electrófilos son los aminoplastos o las resinas amino reticulantes en las que las más usadas son la urea formaldehído o la melamina formaldehído (por ejemplo, series CYMEL[®] de Cytec). Este grupo también cubre las resinas de formaldehído basadas en otras cadenas principales como por ejemplo, glicolurilo, benzoguanimina o agentes reticulantes a base de no formaldehído como, por ejemplo, dihidroxietilenurea glioxal. Se prefieren los grupos isocianato y los grupos epoxi.

El poliuretano etilénicamente insaturado (A) típicamente es un poliuretano etilénicamente insaturado polimerizable dispersable en agua (A) obtenido a partir de la reacción de al menos un compuesto de poliisocianato (Ai); al menos un compuesto etilénicamente insaturado (Aii) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato; al menos un compuesto hidrófilo (Aiii) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato y al menos otro grupo capaz de hacer que el polímero de poliuretano sea dispersable en medio acuoso como tal o tras la formación de una sal; opcionalmente, al menos un polioliol (Aiv); opcionalmente, al menos un compuesto adicional (Av) diferente del polioliol (Aiv) y que comprende al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar

con grupos isocianato; y opcionalmente, al menos un compuesto electrófilo reactivo (Avi).

5 El compuesto etilénicamente insaturado (A) se obtiene preferiblemente a partir de la reacción de: desde el 10 al 50 % en peso (% en peso) de al menos un poliisocianato (Ai), del 10 al 90 % en peso de al menos un compuesto etilénicamente insaturado polimerizable (Aii) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato, del 1 al 15 % en peso de al menos un compuesto hidrófilo (Aiii) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato y al menos un grupo que es capaz de hacer que el poliuretano sea dispersable en un medio acuoso, ya sea directamente o después de una reacción con un agente neutralizante para proporcionar una sal, del 0 al 40 % en peso de al menos un poliol (Aiv), del 0 al 20 % en peso de al menos un compuesto adicional (Av) diferente del poliol (Aiv) y que comprende al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato, y del 0 al 20 % en peso de al menos un compuesto electrófilo reactivo (Avi). Los porcentajes en peso se refieren aquí al peso total del poliuretano (A).

Ventajosamente, en la invención, los compuestos (Ai) a (Avi) son todos diferentes entre sí.

Ventajosamente, en la invención, la suma de los porcentajes en peso de los compuestos (Ai)+(Aii)+(Aiii)+(Aiv)+(Av)+(Avi) es igual al 100 %.

15 En general, los compuestos (Ai) se usan en cantidades de al menos el 10 % en peso, típicamente al menos el 15 % en peso, más típicamente al menos el 20 % en peso, preferiblemente al menos el 25 % en peso, en relación con el peso total de los compuestos (A). En general, se usan en una cantidad de como máximo el 50 % en peso, generalmente de como máximo el 40 % en peso, a menudo como máximo el 35 % en peso y lo más a menudo como máximo el 30 % en peso, en relación con el peso total de los compuestos (A).

20 En general, los compuestos (Aii) se usan en cantidades de al menos el 10 % en peso, típicamente al menos el 20 % en peso, más típicamente al menos el 30 % en peso, preferiblemente al menos el 40 % en peso, lo más preferiblemente al menos el 50 % en peso en relación con el peso total de los compuestos (A). En general, se usan en una cantidad de como máximo el 90 % en peso, generalmente como máximo el 80 % en peso, a menudo como máximo el 70 % en peso y lo más a menudo como máximo el 60 % en peso, en relación con el peso total de los compuestos (A).

25 En general, los compuestos (Aiii) se usan en cantidades de al menos el 1 % en peso, típicamente al menos el 5 % en peso, más típicamente al menos el 6 % en peso, preferiblemente al menos el 7 % en peso, en relación con el peso total de los compuestos (A). En general, se usan en una cantidad de como máximo del 15 % en peso, generalmente como máximo del 12 % en peso, a menudo como máximo del 11 % en peso y más a menudo como máximo del 10 % en peso, en relación con el peso total de los compuestos (A).

30 En general, los compuestos (Aiv) se usan en cantidades de como máximo el 40 % en peso, típicamente como máximo el 30 % en peso, más típicamente como máximo el 20 % en peso, preferiblemente como máximo el 10 % en peso, en relación con el peso total de los compuestos (A). Cuando se usan, típicamente se usan en una cantidad de al menos el 1 % en peso, más en particular al menos el 2,5 % en peso, preferiblemente al menos el 5 % en peso, con relación al peso total de los compuestos (A). Los compuestos más típicos (Aiv) son polioles saturados.

35 En general, los compuestos (Av) se usan en cantidades de como máximo el 20 % en peso, típicamente como máximo el 15 % en peso, más típicamente como máximo el 10 % en peso, preferiblemente como máximo el 5 % en peso, en relación con el peso total de los compuestos (A). Cuando se usan, típicamente se usan en una cantidad de al menos el 0,25 % en peso, más en particular al menos el 0,5 % en peso, preferiblemente al menos el 1 % en peso, con relación al peso total de los compuestos (A).

40 En general, los compuestos (Avi) se usan en cantidades de como máximo el 20 % en peso, típicamente como máximo el 15 % en peso, más típicamente como máximo el 10 % en peso, preferiblemente como máximo el 5 % en peso, en relación con el peso total de los compuestos (A). Cuando se usan, típicamente se usan en una cantidad de al menos el 0,25 % en peso, más en particular al menos el 0,5 % en peso, preferiblemente al menos el 1 % en peso, con relación al peso total de los compuestos (A).

45 En una realización de la invención, la suma de los porcentajes en peso de los compuestos (Ai) a (Aiii) es igual al menos al 90 %, más preferiblemente al menos al 95 %, y lo más preferiblemente esta suma es igual al 100 %.

50 Típicamente, los poliuretanos (A) de la invención se caracterizan por un peso molecular promedio en peso (Mw) de al menos 1.000 Daltons. Típicamente, el Mw es de al menos 2.500, más típicamente de al menos 5.000, generalmente al menos 7.500 y en general de al menos 10.000 Daltons. Por lo general, este Mw es como máximo 50.000, a menudo como máximo 30.000, típicamente como máximo 25.000 y lo más típicamente como máximo 20.000 Daltons. Se prefieren compuestos (A) con un Mw entre 2.500 y 20.000, preferiblemente entre 5.000 y 20.000 Daltons.

55 Preferiblemente, el peso molecular promedio en número (Mn) del poliuretano está entre 1.500 y 3.500 Daltons. Preferiblemente, el índice de polidispersidad Mw/Mn está entre 1 y 10, lo más preferiblemente entre 2 y 5. El peso molecular promedio en número (Mn), el peso molecular promedio en peso (Mw) y la polidispersidad se determinan mediante cromatografía de permeación en gel convencional (GPC, por sus siglas en inglés) con patrones de poliestireno EasyCal de Polymer Laboratories (intervalo de peso molecular: 200 - 400.000 g/mol). Se disuelve una

pequeña porción de la muestra en tetrahidrofurano (THF) y se inyecta en un cromatógrafo de líquidos (L7100 de Merck-Hitachi) equipado con 3 columnas GPC de poliestireno divinilbenceno PLGel Mixed-D LS (300 mm X 7,5 mm X 5 µm). Los componentes de la muestra se separan por las columnas de GPC en función de su tamaño molecular en la disolución y se detectan por un detector del índice de refracción. Los datos se recogieron y procesaron por el programa informático Cirrus GPC de Polymer Laboratories.

Típicamente, los poliuretanos (A) de la invención se caracterizan por un equivalente de dobles enlaces (número de miliequivalentes de dobles enlaces etilénicos por g de sólido) de desde 0,5 a 7 meq/g, preferiblemente de desde 1 a 6 meq/g. Más típicamente, el equivalente de doble enlace es de 2 a 5 meq/g y preferiblemente de 3 a 4 meq/g.

La cantidad de grupos (met)acrilados y etilénicamente insaturados se suele medir mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear y se expresa en meq por g de material sólido. Se disuelve una muestra de la composición en un disolvente deuterado (por ejemplo, DMSO-d6). A continuación, la muestra se somete a un análisis cuantitativo de ¹H-RMN para medir la concentración molar de grupos (met)acrilados y etilénicamente insaturados usando 1,3,5-bromobenceno como patrón interno. La comparación de la señal de los protones aromáticos del patrón interno y las señales asignadas a los dobles enlaces (met)acrilados y etilénicamente insaturados permite calcular la concentración molar de grupos (met)acrilados y etilénicamente insaturados según la fórmula $(A \times B) / C$, en donde A es la integración de las señales del ¹H de los dobles enlaces en la muestra, B es el número de moles de patrón interno y C es la integración de la señal del ¹H aromático del 1,3,5-bromobenceno.

Alternativamente, la cantidad de grupos (met)acrilados y etilénicamente insaturados también se puede medir mediante un método de valoración después de la adición Aza-Michaël de morfolina en dichos grupos insaturados (N-metilpirrolidona como disolvente y el exceso de morfolina se elimina haciéndola reaccionar con anhídrido acético). La amina terciaria formada se titula consecutivamente con HCl. El resultado debe corregirse con la basicidad medida de la muestra (material blanco en meq por g de sólido). El resultado también se expresa en meq por g de material sólido.

El poliuretano etilénicamente insaturado (B), diferente del poliuretano (A), ventajosamente es un compuesto no auto-dispersable que típicamente se obtiene a partir de la reacción de al menos un compuesto poliisocianato (Bi); al menos un compuesto etilénicamente insaturado (Bii) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato; opcionalmente, al menos un poliol (Biv); opcionalmente, al menos un compuesto adicional (Bv) diferente del poliol (Biv) y que comprende al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato; y opcionalmente, al menos un compuesto electrófilo reactivo (Bvi).

Por un "compuesto no auto-dispersable" se entiende que el compuesto en sí mismo no es auto-dispersable en agua como una emulsión o dispersión estable. Por "estable" se entiende que la emulsión o dispersión pasa 6 meses a temperatura ambiente o 10 días a 60°C sin cambios significativos en las características fisicoquímicas del producto incluyendo la ausencia de sedimentación, formación de crema o cualquier otro tipo de separación de fases. Típicamente, los compuestos (B) tampoco son solubles en agua.

Este poliuretano (B) típicamente se obtiene a partir de la reacción de: del 2,5 al 45 % en peso de al menos un compuesto de poliisocianato (Bi); del 55 al 97,5 % en peso de al menos un compuesto etilénicamente insaturado (Bii) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato; del 0 al 80 % en peso de al menos un poliol (Biv); del 0 al 20 % en peso de al menos un compuesto adicional (Bv) diferente del poliol (Biv) y que comprende al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato; y del 0 al 20 % en peso de al menos un compuesto electrófilo reactivo (Bvi).

Ventajosamente, en la invención, los compuestos (Bi), (Bii), (Biv), (Bv) y (Bvi) son todos diferentes entre sí.

Ventajosamente, en la invención, la suma de los porcentajes en peso de los compuestos (Bi)+(Bii)+(Biv)+ (Bv)+(Bvi) es igual al 100 %.

En una realización de la invención, los compuestos (Ai) y (Bi) son iguales aunque también pueden ser diferentes. En la misma u otra realización de la invención, los compuestos (Aii) y (Bii) son iguales aunque también pueden ser diferentes. En la misma u otra realización de la invención, los compuestos (Aiv) y (Biv) son iguales aunque también pueden ser diferentes. En la misma u otra realización de la invención, los compuestos (Av) y (Bv) son iguales aunque también pueden ser diferentes. En la misma u otra realización de la invención, los compuestos (Avi) y (Bvi) son iguales aunque también pueden ser diferentes.

En general, los compuestos (Bi) se usan en cantidades de al menos el 2,5 % en peso, típicamente al menos el 5 % en peso, más típicamente al menos el 10 % en peso, preferiblemente al menos el 15 % en peso, en relación con el peso total de los compuestos (B). En general, se usan en una cantidad de como máximo el 45 % en peso, generalmente como máximo el 40 % en peso, a menudo como máximo el 30 % en peso y lo más a menudo como máximo el 25 % en peso, en relación con el peso total de los compuestos (B).

En general, los compuestos (Bii) se usan en cantidades de al menos el 55 % en peso, típicamente al menos el 60 % en peso, más típicamente al menos el 70 % en peso, preferiblemente al menos el 80 % en peso, en relación con el peso total de los compuestos (B). En general, se usan en una cantidad del como máximo el 97,5 % en peso, generalmente como máximo el 95 %, a menudo como máximo el 90 % en peso, y lo más a menudo como máximo el

85 % en peso, en relación con el peso total de los compuestos (B).

En general, los compuestos (Biv) se usan en cantidades de como máximo el 80 % en peso, típicamente como máximo el 60 % en peso, más típicamente de como máximo el 40 % en peso, preferiblemente como máximo el 20 % en peso, en relación con el peso total de los compuestos (B). Cuando se usan, típicamente se usan en una cantidad de como máximo el 1 % en peso, más en particular al menos el 5 % en peso, preferiblemente al menos el 10 % en peso, con relación al peso total de los compuestos (B). Los compuestos (Biv) se pueden seleccionar a partir de polioles saturados y/o de polioles insaturados. Aunque a menudo son polioles saturados y típicamente son los mismos que los polioles (Aiv).

En general, los compuestos (Bv) se usan en cantidades de como máximo el 20 % en peso, típicamente como máximo el 15 % en peso, más típicamente como máximo el 10 % en peso, preferiblemente como máximo el 5 % en peso, en relación con el peso total de los compuestos (B). Cuando se usan, típicamente se usan en una cantidad de al menos el 0,25 % en peso, más en particular al menos el 0,5 % en peso, preferiblemente al menos el 1 % en peso, con relación al peso total de los compuestos (B).

En general, los compuestos (Bvi) se usan en cantidades de como máximo el 20 % en peso, típicamente como máximo el 15 % en peso, más típicamente como máximo el 10 % en peso, preferiblemente como máximo el 5 % en peso, en relación con el peso total de los compuestos (B). Cuando se usan, típicamente se usan en una cantidad de al menos el 0,25 % en peso, más en particular al menos el 0,5 % en peso, preferiblemente al menos el 1 % en peso, con relación al peso total de los compuestos (B).

En una realización de la invención, la suma de los porcentajes en peso de los compuestos (Bi) a (Bii) es igual al menos al 90 %, más preferiblemente al menos al 95 %, y lo más preferiblemente esta suma es igual al 100 %.

Típicamente, los poliuretanos (B) de la invención se caracterizan por un peso molecular (MW) que está por debajo de 10.000 Daltons. Por lo general, el MW está por debajo de 5000, más a menudo está por debajo de 3.000, típicamente por debajo de 2.500 y lo más típicamente por debajo de 2.000 Daltons. Estos son pesos moleculares calculados sobre la base de la estructura teórica objetivo o de la estequiometría de síntesis.

Típicamente, los poliuretanos (B) de la invención se caracterizan por un equivalente de dobles enlaces (número de milliequivalentes de dobles enlaces etilénicos por g de sólido) de desde 1 a 8 meq/g, preferiblemente de desde 2 a 7 meq/g. Más típicamente, el equivalente de dobles enlaces es de 3 a 6 meq/g y preferiblemente de 4 a 5 meq/g.

La composición (I) de la invención, opcionalmente, puede comprender además uno o más compuestos etilénicamente insaturados (C) distintos de los poliuretanos (A) y (B). Los compuestos (C) más típicamente son compuestos (met)acrilados, prefiriéndose los acrilatos. Preferiblemente, los compuestos (C) se seleccionan entre uno o más de: (met)acrilatos de poliéster; (met)acrilatos de policarbonato, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliepoxi, (met)acrilatos de poli(met)acrílico, (met)acrilatos de polisiloxano y similares. En la presente invención se prefieren los compuestos acrilados. Estos compuestos son bien conocidos en la técnica y se han descrito en detalle en por ejemplo, el Documento de Patente de Número WO2013/135621. Lo más típicamente, los compuestos (C) son (met)acrilatos de poliéster, más en particular, son acrilatos de poliéster.

Típicamente, los compuestos (C) tampoco son auto-dispersables. Aunque pueden ser solubles en agua, a menudo se prefieren compuestos que no son solubles en agua.

Típicamente, los compuestos (C) de la invención se caracterizan por un peso molecular (MW) que está por debajo de 2.500 Daltons. Por lo general, el MW está por debajo de 2.000, típicamente por debajo de 1.500 y lo más típicamente por debajo de 1.000 Daltons. Estos son pesos moleculares calculados sobre la base de la estructura teórica objetivo o de la estequiometría de síntesis.

Típicamente, los compuestos (C) de la invención se caracterizan por un equivalente de dobles enlaces (número de milliequivalentes de dobles enlaces etilénicos por g de sólido) de desde 3 a 12 meq/g, más típicamente de desde 3 a 10 meq/g, preferiblemente de desde 4 a 9 meq/g. Más típicamente, el equivalente de dobles enlaces es de 5 a 8 meq/g y preferiblemente de 6 a 7 meq/g.

Las composiciones curables por radiación (I) de la invención (cualquiera de las anteriores) se pueden preparar de varias formas. Se pueden preparar según un proceso que comprende las etapas de preparación de los compuestos (A), (B) y (C) por separado, seguida de una etapa de mezclado de estos compuestos y posterior dispersión en agua. Alternativamente, se pueden preparar proporcionando cada uno de los compuestos (A), (B) y (C) en un medio acuoso (típicamente en agua), seguido de la mezcla de estos compuestos. Luego, los compuestos (B) y (C) se proporcionan típicamente en forma de una emulsión en agua que contiene un agente emulsionante externo adecuado para estabilizar la emulsión. Para este propósito se puede usar cualquier agente emulsionante del estado de la técnica que incluyen pero no se limitan a las moléculas anfífilas iónicas o no iónicas con un marcado carácter tensioactivo.

Las composiciones curables por radiación (I) de la invención, sin embargo, preferiblemente se preparan según un proceso que comprende:

- una primera etapa que comprende la reacción de al menos un compuesto (Ai) con al menos un compuesto (Aii) en una estequiometría tal que exista un exceso de grupos isocianato sobre los grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato y que se forme *in situ* una mezcla de un poliuretano etilénicamente insaturado (B) junto con un precursor que contiene isocianato del poliuretano etilénicamente insaturado (A);
- 5 – una segunda etapa que comprende la reacción del precursor que contiene isocianato obtenido en la etapa 1 con al menos un compuesto (Aiii) y, opcionalmente, al menos un poliol (Aiv) y/o al menos un compuesto (Av) en una estequiometría tal que todavía hay un exceso opcional de grupos isocianato;
- una tercera etapa opcional que comprende la conversión del exceso opcional de grupos isocianato de la etapa 2 en alofanatos y/o biurets;
- 10 – una cuarta etapa opcional que comprende la reacción del poliuretano así obtenido con al menos un compuesto (Avi);
- una quinta etapa opcional que comprende la reacción con un agente neutralizante para convertir al menos una parte de los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (Aiii) en sales iónicas;
- 15 – una sexta etapa que comprende la dispersión en un medio acuoso (típicamente agua) del poliuretano así obtenido; y
- una etapa adicional opcional que comprende la reacción del poliuretano así obtenido con al menos un compuesto (Av).

20 Cuando se usan polioles (Aiv) y/o (Biv), (Aiv) son preferiblemente polioles saturados mientras que (Biv) pueden ser polioles saturados y/o insaturados. Este proceso es ventajosamente es un proceso sin disolventes, más en particular un proceso sin disolventes en un recipiente.

Aunque los compuestos opcionales (Avi) preferiblemente se añaden en la cuarta etapa descrita anteriormente, también es posible añadir estos compuestos en otros momentos, como por ejemplo durante la segunda etapa, siempre que los compuestos nucleófilos y electrófilos se añadan en etapas secuenciales.

25 En dicha realización, los compuestos (Ai) y (Bi) son iguales, los compuestos (Aii) y (Bii) son iguales, los compuestos opcionales (Aiv) y (Biv) son iguales, los compuestos opcionales (Av) y (Bv) son iguales, y los compuestos opcionales (Avi) y (Bvi) son iguales.

Cuando se añaden los compuestos (C) en este proceso, entonces lo más típico es que se añadan antes de la dispersión en agua. Los compuestos (C), por ejemplo, se pueden añadir en cualquiera de las etapas 1 a 4. Lo más típicamente, se añadan en la etapa 1.

30 Este proceso se puede llevar a cabo haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de los compuestos (Ai) con los compuestos (Aii), (Aiii), y cuando estén presentes con (Aiv) y/o (Av), preferiblemente en condiciones sustancialmente anhidras y a una temperatura entre 30°C y 130°C, más preferiblemente entre 50°C y 100°C, hasta que la reacción entre los grupos isocianato y los grupos reactivos con isocianato sea sustancialmente completa. El contenido de isocianato se puede seguir mediante valoración con una amina durante toda la reacción.

35 Los reactivos se usan generalmente en proporciones correspondientes a una relación equivalente de grupos isocianato proporcionados por los compuestos (Ai) a grupos reactivos con isocianato proporcionados por los compuestos (Aii), (Aiii) y, opcionalmente, por los compuestos (Aiv) y/o (Av), de desde aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1, preferiblemente de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 1,5:1, lo más preferiblemente de aproximadamente 1,2:1 a 1,4:1. La reacción se puede facilitar mediante la adición de desde el 5 al 50 % en peso, preferiblemente del 15 al 30 % en peso de un disolvente para reducir la viscosidad del prepolímero. Un disolvente adecuado es acetona y/o metiletilcetona. Sin embargo, una ventaja de la invención es que las composiciones (I) de la invención se pueden preparar según un proceso sin disolventes. Durante el proceso de la invención, es común usar catalizadores para acelerar la reacción de los isocianatos hacia los grupos reactivos con isocianato (típicamente grupos hidroxilo) y usar inhibidores para evitar la reacción por radicales de las instauraciones reactivas. Es posible en el marco de esta invención usar un proceso secuencial durante el cual los compuestos (Ai), (Aii), (Aiii), (Aiv) y/o (Av) se añaden incrementalmente en dos o varias porciones, o con una alimentación continua. La razón de esto es un mejor control de la exotermia de la reacción, especialmente cuando no está presente el disolvente. También es posible en el marco de esta invención usar un proceso de una sola etapa en donde todos los constituyentes se añaden simultáneamente.

50 Los compuestos (Ai) y (Aii) se usan típicamente en una relación equivalente de aproximadamente 1:0,75 a 1:0,50, más preferiblemente de aproximadamente 1:0,70 a 1:0,50, aún más preferiblemente de aproximadamente 1:0,65 a 1:0,50, más preferiblemente de aproximadamente 1:0,60 a 1:0,50 y lo más preferiblemente de aproximadamente 1:0,55 a 1:0,50.

Los compuestos (Ai), (Aii) y (Aiii) se usan preferiblemente en una relación equivalente [(Ai)+(Aii)]:(Aiii) de desde 1:0,5

a 1:1, más preferiblemente de 1:0,6 a 1:1, aún más preferiblemente de 1:0,7 a 1:1, lo más preferiblemente de 1:0,8 a 1:1.

Los compuestos (Ai), (Aii), (Aiii) y (Aiv) se usan preferiblemente en una relación equivalente [(Ai)+(Aii)+(Aiii)]:(Aiv) de 1:0 a 1:1. Cuando se usan los compuestos (Aiv), esta relación es preferiblemente de 1:0,25 a 1:1, más preferiblemente de 1:0,5 a 1:1 y lo más preferiblemente de 1:0,75 a 1:1.

La tercera etapa y la cuarta etapa opcionales tienen lugar preferiblemente a alta temperatura, generalmente de 80 a 130°C, preferiblemente de 90 a 110°C hasta que el contenido de isocianato residual sea menor de 0,5 meq/g, preferiblemente menor de 0,1 meq/g a menos que el compuesto (Av) se use en una etapa posterior.

Si se desea, antes de la dispersión en medio acuoso, el poliuretano obtenido en las etapas anteriores se puede hacer reaccionar adicionalmente con al menos un compuesto (Avi). En ese caso, se prefiere que el contenido de isocianato residual del poliuretano sea menor de 0,5 meq/g, preferiblemente menor de 0,1 meq/g, lo más preferiblemente menor de 0,05 meq/g.

En general, el prepolímero obtenido tras la reacción de (Ai), (Aii), (Aiii), y, opcionalmente (Aiv), (Av) y/o (Avi), se dispersa en un medio acuoso añadiendo el prepolímero lentamente en el agua o a la inversa añadiendo agua al prepolímero. Por lo general, esta dispersión procede bajo un mezclado de alto cizallamiento. Por lo general, la dispersión requiere la neutralización preliminar de los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (Aiii), tales como los grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico, en sales. Esto se hace generalmente añadiendo un agente neutralizante orgánico o inorgánico, o mezclas de los mismos, al prepolímero o al agua. Los agentes neutralizantes adecuados incluyen aminas terciarias orgánicas volátiles tales como trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina, tributilamina, N,N-di(m)etilciclohexilamina, N,N-di(m)etilanolilamina, N(m)etilmorfolina, N-metilpiperazina, N-metilpirrolidina y N-metilpiperidina y 2-dimetilaminoetanol, 2-dietilaminoetanol, 2-dipropilaminoetanol, 2-dibutilaminoetanol y bases inorgánicas no volátiles que comprenden cationes de metales monovalentes, preferiblemente metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio y aniones tales como hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos.

La cantidad total de estos agentes neutralizantes se puede calcular según la cantidad total de grupos ácidos a neutralizar. Por lo general, una relación estequiométrica entre el ácido carboxílico y el agente neutralizante está entre 1:0,5 y 1:1.

La fracción de prepolímero con funcionalidad isocianato se puede alargar en su cadena haciendo reaccionar adicionalmente el mismo con al menos un compuesto (Av) que tenga al menos dos grupos reactivos con isocianato (típicamente grupos amina), generalmente en la fase acuosa, preferiblemente a una temperatura entre 5 y 90°C, más preferiblemente de 10 a 30°C y lo más preferiblemente de 15 a 20°C. La cantidad total usada de dichos compuestos (Av) se calcula generalmente según la cantidad de grupos isocianato residuales presentes en el prepolímero de poliuretano. La relación equivalente de grupos isocianato en el prepolímero a grupos de hidrógeno activo en los compuestos (Av) durante la extensión de la cadena generalmente está en el intervalo de desde aproximadamente 1:0,7 a aproximadamente 1:1,3, preferiblemente de aproximadamente 1:0,9 a aproximadamente 1:1 sobre una base equivalente. Esta relación es más preferiblemente 1:1 para obtener un polímero de poliuretano completamente reaccionado sin grupos isocianato libres residuales.

En general, después de la formación de la dispersión del poliuretano y cuando contiene un disolvente volátil con un punto de ebullición de por debajo de 100°C, la dispersión del polímero se separa por destilación súbita. Esto se hace generalmente a presión reducida y a una temperatura entre 20 y 90°C, preferiblemente entre 40 y 60°C. Los disolventes típicos con un punto de ebullición bajo que se pueden usar para fabricar dispersiones de poliuretano son la acetona y la metiletilcetona. Los disolventes típicos con un alto punto de ebullición que se pueden usar para fabricar dispersiones de poliuretano son N-metilpirrolidona y N-etilpirrolidona; otros disolventes oxigenados adecuados incluyen, entre otros, carbonato de etileno y carbonato de propileno, 3-etoxipropionato de etilo (Ektapro® EEP, Eastman), 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiolisobutirato (Kodaflex® TXBI, Eastman), diacetato de propilenglicol (DOWANOL® PGDA), y dipropilenglicol dimetil éter (PROGLYDE® DMM). También se pueden usar biodisolventes como, por ejemplo, lactato de etilo o succinato de di(m)etilo.

Durante este proceso, es común usar catalizadores para acelerar la reacción y dirigir la selectividad de los isocianatos hacia poliuretanos y/o poliureas con alofanatos y biurets opcionales. Los catalizadores típicos incluyen compuestos organometálicos o sales derivadas de estaño, bismuto, zirconio, zinc, cobre o similares. Particularmente preferidos son el octoato de bismuto y el neodecanoato de bismuto.

Durante este proceso, también es común usar inhibidores de radicales para evitar la reacción por radicales de la funcionalidad (met)acrílica reactiva, especialmente cuando se lleva a cabo por encima de la temperatura ambiente. Algunos inhibidores adecuados son hidroquinona, monometiléter de hidroquinona o 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol que son activos en presencia de oxígeno. En algunos casos, también se pueden usar productos como trifenilfosfito, trisnonylifenilfosfito, fenotiazina o similares, así como mezclas de los mismos.

En una realización preferida de la invención, en la primera etapa de este proceso, la relación de equivalentes de grupos reactivos con isocianato proporcionados por los compuestos (Aii) a grupos isocianato proporcionados por los

- compuestos (Ai) está por encima del 50 %, más en particular por encima del 51 %. Se prefieren relaciones por encima del 52 %, aún más preferidas son relaciones por encima del 53 %. Las relaciones más preferidas están por encima del 54 % e incluso por encima del 55 %. Esta relación es como máximo del 99 %, pero típicamente es como máximo del 75 %, más típicamente como máximo del 60 %. Los grupos reactivos con isocianato de los compuestos (Aii) generalmente son grupos hidroxilo.
- Al aplicar tales relaciones, se inducen *in situ* los compuestos (B), compuestos que se encontraron que tenían un efecto positivo para controlar el flujo de las composiciones curables por radiación (I) de la invención.
- Los compuestos (Bi) y (Bii) se usan preferiblemente en una relación equivalente de aproximadamente 1:0,1 a 1:2, más preferiblemente de aproximadamente 1:0,5 a 1:2, aún más preferiblemente de aproximadamente 1:1 a 1:2 y lo más preferiblemente de aproximadamente 1:1,5 a 1:2.
- Los compuestos (Bi), (Biv) y (Bv) se usan preferiblemente en una relación de equivalentes [(Bi)/(Biv)+(Bv)] de desde 1:0,8 a 1:1, más preferiblemente de 1:0,50 a 1:0, lo más preferiblemente de 1:0,25 a 1:0. Sin embargo, lo más típicamente es que esta relación sea de aproximadamente 1:0.
- Por compuestos de poliisocianato (Ai) y (Bi) se entiende compuestos orgánicos que comprenden al menos dos grupos isocianato. El compuesto de poliisocianato generalmente comprende no más de tres grupos isocianato. El compuesto de poliisocianato es lo más preferiblemente un diisocianato.
- El compuesto de poliisocianato generalmente se selecciona de poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos o combinaciones de los mismos.
- Ejemplos de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos son 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1,1'-metilen bis[4-isocianatociclohexano] (H12MDI), 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI). Los poliisocianatos alifáticos que contienen más de dos grupos isocianato son, por ejemplo, derivados de los diisocianatos mencionados anteriormente como 1,6-diisocianatohexano biuret e isocianurato (Desmodur® N75BA y Desmodur® N3390BA, respectivamente).
- Ejemplos de poliisocianatos aromáticos son 1,4-diisocianatobenceno (BDI), 2,4-diisocianatotolueno (TDI), 1,1'-metilen bis[4-isocianatobenceno] (MDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianato de tolidina (TODI) y diisocianato de p-fenileno (PPDI).
- El poliisocianato se selecciona preferiblemente de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos, más preferiblemente diisocianatos. Son especialmente preferidos el 1,6-diisocianatohexano (HDI) y/o el 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetilciclohexano (IPDI).
- Por compuestos etilénicamente insaturados (Aii) y (Bii) que contienen al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato se entiende en la presente invención compuestos que comprenden al menos una función etilénicamente insaturada tal como un grupo (met)acrílico y al menos una función nucleófila capaz de reaccionar con isocianato, preferiblemente un grupo hidroxilo.
- Se prefieren compuestos de (met)acrililo monohidroxilados, más particularmente compuestos de poli(met)acrililo monohidroxilados. Se prefieren particularmente los acrilatos.
- Compuestos útiles (ii) en esta categoría incluyen los productos de esterificación de polioles alifáticos y aromáticos con ácido (met)acrílico con una funcionalidad hidroxilo promedio residual de aproximadamente 1. Se prefieren los productos de la esterificación parcial del ácido (met)acrílico con polioles di-, tri-, tetra-, penta- o hexa-hidroxilados o mezclas de los mismos. En este contexto, también es posible usar los productos de reacción de tales polioles con óxido de etileno y/u óxido de propileno o mezclas de los mismos, o los productos de reacción de tales polioles con lactonas y lactidas, que se añaden a estos polioles en una reacción de apertura de anillo. Ejemplos de lactonas adecuadas son γ -butirolactona y, en particular, ϵ -caprolactona y δ -valerolactona. Estos polioles modificados o no modificados se esterifican parcialmente con ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos hasta que se alcanza la funcionalidad hidroxilo residual deseada. Alternativamente, estos productos se pueden obtener por transesterificación de los polioles con ésteres (met)acrílicos. Es conocido por el experto en la técnica que la (trans)esterificación de polioles produce típicamente una mezcla de componentes (met)acrilados que se pueden caracterizar ventajosamente por el índice de hidroxilo (IOH) expresado en mg KOH/g.
- En algunos casos puede ser ventajoso usar una mezcla de este tipo de compuestos (ii) resultantes de la acrilación de los polioles. En una definición más amplia, los compuestos (ii) típicamente se seleccionan de uno o más de (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliéter-éster y (met)acrilatos de poliepoxi con un número de hidroxilo (IOH) en el intervalo de desde 15 a 300 mg KOH/g.
- Las moléculas preferidas en esta categoría son los ésteres (met)acrílicos con polioles lineales y ramificados en los que al menos una funcionalidad hidroxilo permanece libre, como los (met)acrilatos de hidroxialquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo, y en particular el (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y/o (met)acrilato de hidroxibutilo. Particularmente preferidas son las composiciones de acrilación que comprenden un

componente hidroxilado mayoritario con al menos dos funciones (met)acrilol tales como diacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de ditrimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol y sus equivalentes (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados. También se pueden usar compuestos (ii) obtenidos a partir de la reacción del ácido (met)acrílico con compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos que portan una funcionalidad epoxi junto con al menos una funcionalidad (met)acrílica. Un ejemplo es la reacción entre el ácido (met)acrílico y el éster glicídico del ácido versático (Cardura®E10). Otro ejemplo es la reacción entre el ácido (met)acrílico y el metacrilato de glicidilo. Compuestos adicionales en esta categoría son los obtenidos a partir de la reacción de compuestos de diglicidilo con ácido (met)acrílico, como es el caso de la reacción entre el diglicidiléter de bisfenol A y el ácido (met)acrílico. Dichos compuestos son bien conocidos en la técnica y se han descrito, por ejemplo, en el Documento de Patente de Número WO 2009/147092.

Los compuestos hidrófilos (Aiii) en general son polioles que comprenden un grupo funcional que puede presentar una naturaleza hidrófila iónica o no iónica. Se prefieren los polioles que contienen uno o más grupos salinos aniónicos, tales como grupos salinos carboxilato, sulfonato y fosfonato o grupos ácidos que se pueden convertir en un grupo salino aniónico, tales como grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Se prefieren los ácidos hidroxicarboxílicos representados por la fórmula general $(HO)_xR(COOH)_y$, en donde R representa un resto hidrocarbonado lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y x e y son independientemente números enteros de 1 a 3. Ejemplos de estos ácidos hidroxicarboxílicos incluyen ácido cítrico, ácido málico, ácido láctico y ácido tartárico. Los ácidos hidroxicarboxílicos más preferidos son los ácidos α,α -dimetilolalcanoico, en donde $x=2$ e $y=1$ en la fórmula general anterior, tal como por ejemplo, ácido 2,2-dimetilolpropiónico y ácido 2,2-dimetilolbutanoico. El poliol también puede ser un poliol de poliéster y/o un poliol de policarbonato y/o un poliol de poliéter y/o un poliol poliacrílico que contiene el ácido carboxílico, el ácido sulfónico o el ácido fosfónico como uno de sus componentes básicos. También es posible que el compuesto (Aiii) contenga una cadena no iónica como poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) o copolímeros aleatorios y de bloque de los mismos. Un ejemplo de esto es el trimetilolpropano polietoxilado (YMER®N120). Ventajosamente, los compuestos (Aiii) son diferentes de los compuestos (Aii).

Los polioles (Aiv) y (Biv) usados opcionalmente en la preparación de los poliuretanos pueden ser polioles de alto peso molecular con un peso molecular promedio en número de al menos 400, o polioles de bajo peso molecular con un peso molecular menor de 400 Daltons o cualquier combinación o mezclas de los mismos. Pueden ser saturados o insaturados. Típicamente, aunque son polioles saturados. Más particularmente, cuando se usan polioles (Aiv) y/o (Biv), (Aiv) son preferiblemente polioles saturados mientras que (Biv) pueden ser polioles saturados y/o insaturados. A menudo, aunque los compuestos (Biv) también son polioles saturados. En una realización preferida son los mismos que los polioles (Aiv).

Los polioles de alto peso molecular tienen preferiblemente un peso molecular medio en número que no supera los 5.000, más preferiblemente no supera los 1.000 Daltons.

Ejemplos de polioles de bajo peso molecular son etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-etil-1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, di-trimetilol propano, glicerol, pentaeritritol, di-pentaeritritol, ciclohexano dimetanol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 1,3-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,2,4,4-tetrametilciclobutano-1,3-diol, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, ciclooctanodiol, norbornanodiol, pinanediol, decalindiol, bisfenol A perhidrogenado y otros compuestos que comprenden dos unidades de ciclohexanol conectadas por un puente alquileo.

Ejemplos de polioles de alto peso molecular son polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles de policarbonato, polioles de poliacrilato, polioles de polisiloxano, así como combinaciones de los mismos (de cualquiera de estos).

Particularmente preferidos son los polioles de poliéster, especialmente los preparados a partir de la policondensación del neopentilglicol y ácido adípico y/o ácido isoftálico.

Para aumentar la ramificación se pueden usar polioles con al menos 3 grupos hidroxilo.

Los compuestos (Aiv) ventajosamente son diferentes de cualquiera de (Aii) a (Aiii). Ventajosamente, los compuestos (Biv) son diferentes de los compuestos (Bii).

En una realización de la invención, los compuestos (iv) se usan para preparar los poliuretanos (A) y/o (B). En otra realización de la invención, no se usan compuestos (iv) para preparar los poliuretanos (A) y/o (B).

Los compuestos (Av) y (Bv) usados opcionalmente en la preparación de los poliuretanos comprenden al menos uno, a menudo al menos 2 grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato. Los compuestos (Av) ventajosamente son diferentes de cualquiera de (Aii) a (Aiv). Los compuestos (Bv) ventajosamente son diferentes de los compuestos (Bii) y (Biv). Los compuestos (Av) y (Bv) se pueden usar para aumentar el peso molecular de los poliuretanos.

Los compuestos (v) típicamente no son polioles. Los compuestos (v) preferiblemente comprenden uno o más grupos amino activos. Ejemplos de compuestos adecuados (v) incluyen, por ejemplo, mono y diaminas y/o amino alcoholes mono o difuncionales. Otros compuestos preferidos (v) son aquellos que comprenden uno o más grupos mercapto tales como mercaptanos y/o mercapto alcoholes.

Lo más típicamente, los compuestos (v) son poliaminas, a menudo diaminas. Se prefieren poliaminas primarias o secundarias alifáticas, alicíclicas, aromáticas o heterocíclicas solubles en agua con hasta 60, preferiblemente hasta 12 átomos de carbono, o hidrazina. La poliamina usada tiene preferiblemente una funcionalidad media de 2 a 4, más preferiblemente de 2 a 3. Las poliaminas preferidas son aquellas que son más reactivas frente a los grupos isocianato que al agua, porque la extensión del poliéster uretano (met)acrilato tiene lugar opcionalmente en el medio acuoso. Ejemplos de tales compuestos (v) incluyen hidrazina, dihidrazida del ácido adípico, 1,2-etilendiamina, 1,2-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,8-octanodiamina, piperazina, isoforondiamina, metaxilendiamina, polietileniminas (por ejemplo, Epomin® de Nippon Shokubai), polioxietilenaminas y polioxipropilenaminas (por ejemplo, Jeffamines® de Texaco), aminas sulfoalquiladas (por ejemplo, Polyeps® 520 de Raschig) así como sus mezclas. A menudo se prefieren la etilendiamina y la metaxilendiamina.

Los mercaptanos más típicos tienen preferiblemente una funcionalidad promedio de 2 a 4, más preferiblemente de 2 a 3. Los ejemplos incluyen 1,8 dimercapto 3,6 dioxaoctano (DDMO de Arkema), dimercaptoacetato de etilenglicol (GDMA de Swan), trimercaptoacetato de trimetilpropano (TTMA de Swan), trimetilpropano tri(3-mercaptopropionato) (TT-3-MP de Swan).

Los compuestos (v) con una funcionalidad adicional, en particular una funcionalidad adicional reactiva, también se consideran en el marco de la invención. Particularmente adecuados son los compuestos amino(polialcoxisilano). Otros compuestos adecuados son los mercapto(polialcoxisilanos). Por un compuesto de poli(alcoxisilano) se entiende en la presente invención un compuesto que contiene al menos dos grupos alcoxisilano. Los productos que entran en esta categoría son N-etil-amino-isobutil-trimetoxisilano (Silquest®A-link15), gamma-aminopropiltrimetoxisilano (Silquest®A-1100), gamma-aminopropiltrimetoxisilano (Silquest®A-1110), N(beta-aminoetilo) gamma-aminopropiltrimetoxisilano (Silquest®A-1120), N(beta-aminoetilo) gamma-aminopropilmetildimetoxisilano (Silquest®A-2120), bis-(gamma-trimetoxisililpropil)amina (Silquest®A-1170) y/o N,N' bis(beta-aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxisilano (Silquest®A-1130). Ejemplos de mercapto(polialcoxisilanos) son gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano (Silquest®A-189), gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano (SiSib®PC2310), gamma-mercaptopropilmetildimetoxisilano (SiSib®PC2230).

Los compuestos (v) con una funcionalidad adicional, en particular una funcionalidad adicional no reactiva, también se consideran en el marco de esta invención. Como un ejemplo valioso pero no limitante, estos compuestos pueden ser ventajosamente fluoro-aminas. Un ejemplo adecuado de fluoro-amina es la 2,2,2-trifluoroetilamina.

En una realización de la invención, los compuestos (v) se usan para preparar los poliuretanos (A) y/o (B). En otra realización de la invención, no se usan compuestos (v) para preparar los poliuretanos (A) y/o (B).

Los compuestos (Avi) y (Bvi) usados opcionalmente en la preparación de los poliuretanos son compuestos electrófilos reactivos que típicamente se seleccionan de compuestos que contienen al menos un grupo isocianato, al menos un grupo epoxi, al menos un grupo aziridina, al menos una carbodiimida grupo y/o al menos un grupo oxetano. Se prefieren compuestos que contienen al menos un grupo isocianato o epoxi. Si se usan tanto compuestos nucleófilos como electrófilos para preparar los poliuretanos de la invención, entonces estos se añaden preferiblemente en etapas posteriores para evitar que reaccionen entre sí en lugar de reaccionar con el polímero.

En una realización de la invención, los compuestos (vi) son poliisocianatos tales como los descritos anteriormente (ver compuestos (i)). El isocianato (vi) puede ser el mismo que el isocianato (i) o puede ser diferente del mismo. Cuando es el mismo, entonces este isocianato (i) se añade en una cantidad adicional, típicamente en una etapa posterior (por ejemplo, en la etapa 3) para aumentar la formación de alofanato. Isocianatos (vi) preferidos son diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y/o metilen bis[4-isocianatociclohexano]. El isocianato puede ser alternativamente el producto de reacción parcial de un diisocianato o un poliisocianato con otra molécula que tenga al menos una funcionalidad capaz de reaccionar con el isocianato. Típicamente, pero no de forma limitativa, esta molécula se puede encontrar dentro de los productos (ii) de la presente invención. Se pueden usar compuestos que contienen grupos isocianato adicionales, por ejemplo, para aumentar la cantidad de alofanatos y la ramificación resultante para aumentar el peso molecular y modificar la arquitectura del polímero.

En la misma o en otra realización de la invención, los compuestos (vi) son reactivos y se seleccionan de compuestos que contienen al menos un grupo poli(alcoxisilano) tales como gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano y/o gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano. En estos compuestos (vi), el grupo poli(alcoxisilano) está presente además de al menos un grupo isocianato, de al menos un grupo epoxi, de al menos un grupo aziridina, de al menos un grupo carbodiimida y/o de al menos un grupo oxetano. Dichos compuestos se pueden usar, por ejemplo, para introducir otras funcionalidades.

Otros ejemplos adicionales de compuestos adecuados (vi) son los que contienen grupos flúor.

En una realización de la invención, los compuestos (vi) se usan para preparar los poliuretanos (A) y/o (B). En otra realización de la invención, no se usan compuestos (vi) para preparar los poliuretanos (A) y/o (B).

En una realización particular de la presente invención, el poliuretano (A) contiene grupos poli(alcoxisilano). En dicha realización, los polioles opcionales (Aiv) y/o (Biv), cuando se usan, se pueden seleccionar de polioles saturados y/o polioles insaturados. En particular, los polialcoholes (Aiv) cuando están presentes, entonces, se pueden seleccionar

entre polioles saturados y/o entre polioles insaturados, aunque generalmente son polioles saturados.

5 En otra realización particular de la presente invención, un compuesto (v) seleccionado de compuestos amino(polialcoxisilano) y/o un compuesto (vi) seleccionado de compuestos que contienen al menos un grupo poli(alcoxisilano) y además al menos un grupo isocianato, se usan al menos un grupo epoxi, al menos un grupo aziridina, al menos un grupo carbodiimida y/o al menos un grupo oxetano. En esta realización particular, los polioles opcionales (Aiv) y/o (Biv) si están presentes pueden ser polioles saturados y/o insaturados.

En estas realizaciones particulares en donde el poliuretano (A) contiene grupos poli(alcoxisilano), la composición curable por radiación (I) tiene típicamente una viscosidad de fluencia en estado estacionario η_{30} a 23°C de al menos $1 \cdot 10^3$ Pa·s.

10 Opcionalmente, los poliuretanos (A) y/o los poliuretanos (B) de la invención pueden contener al menos una función seleccionada entre las funciones alofanato, urea y/o biuret. La conversión de los uretanos en alofanatos y de las ureas en biurets crea la ramificación del polímero, lo que resulta en un aumento del peso molecular y el entrecruzamiento de la cadena resultante conduciendo a una disminución del flujo del polímero. La ramificación también aumenta la funcionalidad reactiva del polímero y facilita un curado térmico eficiente si se aplica.

15 En general, las composiciones curables por radiación (I) de la invención comprenden, en relación con el peso total de (A), (B) y (C), al menos el 10 % en peso de los compuestos (A). En general, esta cantidad es al menos el 40 % en peso, preferiblemente al menos el 50 % en peso, lo más preferiblemente al menos el 60 % en peso. En general, esta cantidad es como máximo el 97,5 % en peso, típicamente como máximo el 90 % en peso, preferiblemente como máximo el 80 % en peso, lo más preferiblemente como máximo el 70 % en peso.

20 En general, las composiciones curables por radiación (I) de la invención comprenden, en relación con el peso total de (A), (B) y (C), al menos el 2,5 % en peso de los compuestos (B). En general, esta cantidad es al menos el 5 % en peso, preferiblemente al menos el 7,5 % en peso, lo más preferiblemente al menos el 10 % en peso. Más particularmente, esta cantidad es al menos el 12 % en peso, preferiblemente al menos el 15 % en peso, más preferiblemente al menos el 18 % en peso. En general, esta cantidad es como máximo el 50 % en peso, típicamente como máximo el 40 % en peso, preferiblemente como máximo el 30 % en peso, lo más preferiblemente como máximo el 20 % en peso.

25 En general, las composiciones curables por radiación (I) de la invención comprenden, en relación con el peso total de (A), (B) y (C), del 0 al 40 % en peso de compuestos (C). En general, esta cantidad es al menos el 5 % en peso, preferiblemente al menos el 10 % en peso, lo más preferiblemente al menos el 15 % en peso. En general, esta cantidad es como máximo el 40 % en peso, típicamente como máximo el 35 % en peso, preferiblemente como máximo el 30 % en peso, lo más preferiblemente como máximo el 25 % en peso.

Ventajosamente, un componente adicional de las composiciones curables por radiación (I) de la invención es el agua.

La cantidad de agua típicamente está en el intervalo de desde el 50 al 75 % en peso, en relación al peso total de la composición. Más típicamente, esta cantidad es del 50 al 65 % en peso, más en particular del 50 al 60 % en peso.

35 Típicamente, las composiciones curables por radiación (I) de la invención se caracterizan por un equivalente de dobles enlaces (número de miliequivalentes de dobles enlaces etilénicos por g de sólido) de desde 1 a 8 meq/g, preferiblemente de desde 2 a 7 meq/g. Más típicamente, el equivalente de dobles enlaces es de 3 a 6 meq/g y preferiblemente de 4 a 5 meq/g.

40 Típicamente, el peso de los grupos uretano -NH-CO-O- en la composición curable por radiación (I) de la invención es del 2,5 al 35 % en peso, más preferiblemente del 5 al 30 % en peso, aún más preferiblemente del 10 al 25 % en peso y lo más preferiblemente del 15 al 20 % en peso, con relación al peso total de la composición polimérica.

Típicamente, el peso de los grupos alofanato -NH-CO-N-CO-O- en la composición curable por radiación (I) de la invención es del 0 al 10 % en peso, más preferiblemente del 0,25 al 7,5 % en peso, aún más preferiblemente del 0,5 -5 % en peso, y lo más preferiblemente del 1-2,5 % en peso, con relación al peso total de la composición polimérica.

45 La composición y el proceso según la presente invención son ventajosos porque pueden proporcionar dispersiones con bajo contenido en compuestos orgánicos volátiles (COV), alto contenido de sólidos, baja viscosidad, bajo tamaño de partícula, excelente estabilidad coloidal y baja temperatura de formación de película.

Típicamente, las composiciones de la invención se caracterizan por uno o más de los siguientes:

- un contenido de sólidos entre el 30 y el 50 % en peso, preferiblemente entre el 40 y el 50 % en peso,
- 50 – una viscosidad Brookfield entre 20 y 1.000 mPa·s,
- un pH entre 5 y 9,

- un tamaño promedio de partícula entre 20 y 200 nm,
- una temperatura mínima de formación de película por debajo de 10°C.
- una estabilidad coloidal superior a 10 días a 60°C.

Las composiciones según la invención se caracterizan en general por una baja pegajosidad antes del curado.

- 5 Las composiciones según la invención permiten obtener revestimientos que, después del curado por radiación, muestran una excelente resistencia química frente al agua, a los disolventes y a las manchas, una resistencia mecánica superior frente al rayado y a la abrasión, al mismo tiempo que dan un brillo y una Distinción de Imagen (DOI) excelentes. El buen equilibrio de propiedades está relacionado con el efecto antagónico de reducir el flujo de polímero para controlar la solidez de la aplicación frente a su efecto perjudicial sobre el brillo y la Distinción de Imagen (DOI).
- 10 Estos revestimientos también exhiben una buena adherencia sobre sustratos porosos y no porosos. Las composiciones según la invención son particularmente adecuadas para fabricar revestimientos para muebles de madera y revestimientos plásticos con un excelente efecto espejo. La presente invención se refiere más particularmente a un proceso y al uso de las composiciones para fabricar revestimientos de alto brillo, especialmente sobre sustratos de madera y plástico.
- 15 Las composiciones curables por radiación (I) de la invención se pueden usar en muchas aplicaciones finales. Son, por ejemplo, muy adecuadas para su uso en revestimientos para madera, plástico, vidrio, textiles, cuero, metal y hormigón. Las composiciones según la invención son adecuadas para fabricar tintas (incluida el chorro de tinta) y barnices de sobrepresión, adhesivos así como revestimientos. Las composiciones según la invención también son adecuadas para revestir objetos tridimensionales fabricados a partir de los sustratos anteriores, opcionalmente revestidos
- 20 previamente con otros revestimientos de la misma u otra naturaleza química.

En otra realización de la invención, la composición polimérica (I) no se dispersa en agua sino que se usa sola, en solución en un disolvente orgánico y/o en combinación con diluyentes reactivos (poliacrilato). De manera similar, se pueden usar en combinación con diluyentes reactivos de polimetacrilato.

- 25 Por tanto, la presente invención se refiere al uso de las composiciones de la invención para fabricar tintas (incluido el chorro de tinta), barnices, adhesivos o revestimientos y a un proceso para fabricar tintas (incluido el chorro de tinta), barnices, adhesivos o revestimientos en donde se usa una composición como las descrita en la presente invención anteriormente. La presente invención también se refiere a un proceso para preparar un artículo revestido que comprende una etapa en donde el artículo se reviste con una composición curable por radiación (I) según la invención.

- 30 Las composiciones curables por radiación (I) según la presente invención también pueden estar sujetas a reacciones de reticulación adicionales debido a la presencia de funciones reactivas presentes en el poliuretano (A), en el poliuretano (B) y/o en el compuesto etilénicamente insaturado (C) así como en compuestos externos, incluidos oligómeros y polímeros. Las funciones reactivas adecuadas incluyen grupos aminas, isocianato (bloqueado), aziridina, carbodiimida, alcoxisilano, acetoacetoxi, carbonilo, epoxi y oxetano. Agentes reticulantes externos adecuados son poliisocianatos (bloqueados), poliaziridinas, policarbodiimidias, sales metálicas como carbonato de circonio y amonio, poliepóxidos y polialcoxisilanos. En este caso, las composiciones poliméricas (I) son capaces de hacer un curado
- 35 térmico y se denominan "de curado dual" en referencia a la capacidad de curado del polímero mediante mecanismos separados inducidos por calor e inducidos por radiación. El curado dual a menudo es beneficioso ya que puede ocurrir un autocurado térmico preliminar del polímero a temperatura ambiente o moderada para controlar el flujo del polímero y al mismo tiempo proporcionar el cuerpo requerido, el alto brillo y la distinción de imagen.

- 40 A menudo es aún más beneficioso tener una composición polimérica (I) que contenga dos polímeros distintos, uno que contenga la funcionalidad de reticulación y el otro que no. En esta situación, es posible limitar y controlar el flujo total del polímero con la reticulación térmica de solo una parte del polímero que crea una red semi-interpenetrada, atrapando al polímero con movimiento libre. También se da el caso de que la red reticulada se construye en un período de tiempo adecuado para la aplicación, lo que significa que el flujo más alto se obtiene inmediatamente después de la
- 45 formación de la película (brillo y distinción de la creación de la imagen) y que se reduce gradualmente con el tiempo (control de flujo). El curado térmico del material polimérico en esta realización se puede garantizar mediante la funcionalidad de poli(alcoxisilano) injertada, que se sabe que es estable y compatible con las dispersiones a base de agua de neutras a alcalinas y que es eficaz a una temperatura de reticulación ambiente o moderada. Por lo general, es posible lograr una composición polimérica de este tipo usando la sucesión apropiada de etapas de proceso. En
- 50 esta realización, las dispersiones finales de la invención son ventajosamente composiciones de curado dual de un componente con una muy buena estabilidad coloidal y una larga vida útil.

Las composiciones de curado dual de esta realización se caracterizan por una fracción insoluble (contenido de gel) que se obtiene después de la formación de una película como resultado del curado térmico. Se puede caracterizar mediante una prueba de gel.

- 55 Típicamente, la composición curable por radiación (I) según esta realización se caracteriza por una fracción insoluble (contenido de gel) superior al 5 % en peso, medida gravimétricamente después del secado de la composición acuosa

curable por radiación (I) durante 4 horas a 23°C y 2 horas a 80°C, seguido de 24 horas de inmersión en tetrahidrofurano a 23°C y secado de la composición gelificada (I) durante 1 hora a 110°C.

En la invención, el contenido de gel se midió usando el siguiente método:

- 5 Se pesan una serie de 3 piezas limpias y desengrasadas con acetona de una bandeja metálica de 200 micras de malla (15x45 mm) equipada con un gancho metálico de suspensión usando una balanza analítica Mettler™ AE163 y sumergidas en la dispersión de poliuretano. A continuación, las bandejas húmedas se secan en un horno de convección durante 4 horas a 23°C y 2 horas a 80°C, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente. Las bandejas revestidas se pesan para determinar el peso inicial W1 (en gramos) de la composición de poliuretano seca comparando el peso inicial de las bandejas con el peso de las bandejas revestidas secas. A continuación, las piezas secas
10 revestidas se sumergen en un tubo de vidrio lleno de tetrahidrofurano a 23°C durante 24 horas. A continuación, las bandejas se retiran con cuidado del agua y se escurren durante 15 minutos, teniendo cuidado de que los residuos de la composición de poliuretano hinchados eventualmente presentes no toquen las paredes del tubo de vidrio. Las bandejas que soportan los eventuales residuos de la composición de poliuretano se secan luego en un horno durante 1 hora a 110°C. Se pesan de nuevo para proporcionar el peso de materiales insolubles W2 (en gramos) comparando el peso inicial de las bandejas con el peso del residuo seco de la composición de poliuretano en las bandejas. El contenido de polímero insoluble (gel) se expresa como el porcentaje del peso de materiales insolubles W2 en comparación con el peso original W1. Se reporta un valor promedio para las 3 mediciones.

Otro aspecto adicional de la invención se refiere a un artículo o sustrato revestido, impreso o tratado, parcial o totalmente, con una composición curable por radiación según la invención.

- 20 Las composiciones curables por radiación (I) según la presente invención se curan preferiblemente por irradiación con luz (ultra)violeta de entre 200 nm y 440 nm (incluida la luz emitida por fuentes LED), generalmente en presencia de fotoiniciador. También se pueden curar mediante irradiación con haz de electrones, lo que permite el uso de composiciones libres de fotoiniciadores. Las composiciones según la invención proporcionan un curado extremadamente rápido.

- 25 Los productos de la invención se pueden aplicar mediante cualquier proceso adecuado que incluye técnicas de inmersión, brocha, cortina, pulverización, rodillo, heliograbado, pantalla (giratoria), flexografía, litografía e impresión digital, incluido el chorro de tinta. A menudo se prefiere la aplicación por pulverización.

Los productos de la invención se pueden usar como capa base y/o como capa superior sobre una variedad de sustratos.

- 30 Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1: Preparación de una composición (I) según la invención

- Un reactor de vidrio de doble pared de 5 litros (equipado con entrada de aire, agitador mecánico, termopar, condensador de vapor y embudo de adición) se carga con 123,63 g de diisocianato de hexametileno (Desmodur®H), 0,33 g de *tert*-butil-hidroxitolueno (BHT) y 0,22 g de neodecanoato de bismuto (Bicat®8108M) bajo agitación suave
35 (80 rpm). Luego se calienta a una temperatura de 30°C bajo burbujeo de aire. La reacción se inicia añadiendo 283,30 g de glicerol-tripropoxilato-diacrilato (IOH = 155 mg KOH/g) desde el embudo de adición al reactor durante un período de aproximadamente 2 horas para mantener la temperatura de reacción por debajo de 55°C. La estequiometría de la reacción entre las funciones isocianato y las funciones hidroxilo es del 53 %. Después de la adición completa del reactivo, la mezcla de reacción se calienta durante menos de 1 hora a 55°C hasta que el contenido de isocianato residual alcance el valor teórico de 1,69 meq/g. A continuación, se añaden 36,48 g de ácido dimetilolpropiónico en forma de polvo a la mezcla de reacción. La temperatura de reacción se aumenta hasta un primer nivel de 80°C y luego la temperatura se aumenta gradualmente hasta un segundo nivel de 100°C, que se mantiene hasta que el contenido de isocianato residual alcanza el valor teórico de 0,33 meq/g. A continuación, la reacción continúa hasta que el contenido de isocianato residual desciende hasta 0,05 meq/g o menos. La neutralización de los grupos ácido
45 carboxílico se logra a 95°C mediante la adición de 19,67 g de una disolución acuosa de hidróxido de sodio (31 % en peso) al polímero caliente, seguido inmediatamente por el enfriamiento del reactor a 75°C. Se añaden al reactor 536,51 g de agua desmineralizada a temperatura ambiente durante un período de 30 minutos con una agitación de cizallamiento más alta (180 rpm). La dispersión de polímero obtenida después de la inversión de las fases luego se enfría a temperatura ambiente y se filtra haciéndola pasar a través de una bolsa de filtro de 1 µm. El producto presenta un contenido de sólidos (2 h 120°C) del 44,8 %; una viscosidad (Bkf, 50 rpm) de 363 mPa·s; un pH de 6,6; un tamaño promedio de partícula (DLS) de 47 nm; una temperatura mínima de formación de película <0°C; una estabilidad coloidal (60°C) >10 días.

El tamaño promedio de partícula de la dispersión acuosa polimérica se midió con Dispersión de Luz Dinámica usando un equipo Delsa Nano de Coulter®.

- 55 Los estabilidad coloidal se evaluó con dispersión de luz múltiple usando un equipo de Turbiscan® (Formulación) mediante la observación de la decantación y/o separación de fases sobre una muestra de 20 g colocada en un horno a 60°C. Después de realizar la prueba estándar, se inspecciona visualmente la dispersión/emulsión para detectar

cualquier sedimentación u otro cambio, por ejemplo, en el tamaño de partícula promedio o en el pH.

Ejemplos de formulación

5 Luego se formularon las composiciones de la invención con un 2 % de un fotoiniciador (Esacure HB) y se ajustó la viscosidad a 500 mPa·s (Brookfield) usando el espesante Additol VXW6360:agua (1:1) hasta un máximo del 2 %. Las formulaciones se aplicaron sobre diversos sustratos dependiendo del método de prueba.

Los resultados de las pruebas se resumen en la Tabla I dada a continuación.

Tabla 1: Desempeño del revestimiento

	EJ 1
Fluencia η_{30} (Pa·s)	1,9 10 ⁵
Pegajosidad antes del curado (Leneta®) (0-5)	2-3
Liberación de agua (PVC) (1-5)	2-3
Resolubilidad (1-5) (vidrio) (24 h)	2-3
Brillo 60° (GU) (ABS)	87,1
Brillo 20° (GU) (ABS)	84,3
DOI (%) (ABS)	98,7
Log de turbidez (ABS)	2,4
Espejo y cuerpo (PVC) (1-5)	5
Amarillamiento (Leneta®) (Δb -valor)	1.4
Mancha, café (Leneta®) (1-5)	2
Mancha, amoníaco (Leneta®) (1-5)	5
Dureza Persoz (vidrio) (s)	337

A lo largo de la invención y en la Sección de Ejemplos se usaron los siguientes métodos de prueba:

10 Pegajosidad: La pegajosidad se puede evaluar cualitativamente presionando suavemente con un dedo el sustrato de revestimiento y determinando la percepción resultante de la adhesión inmediata. La prueba de la pegajosidad con el dedo se puede informar en una escala de 1 a 5; 1 = mojado - 2 = muy pegajoso - 3 = pegajoso - 4 = ligeramente pegajoso - 5 = no pegajoso. Los revestimientos de la invención se sitúan ventajosamente dentro de un valor de pegajosidad de 2 a 5, preferiblemente de 3 a 4, más preferiblemente 4.

15 Resistencia a las manchas y a los productos químicos: El método cubre la resistencia química y a las manchas de un revestimiento de 50 μ en húmedo aplicado a un sustrato no poroso (cartulina de opacidad blanca, Leneta®). El revestimiento se secó durante 5 minutos a 50°C y luego se curó bajo una lámpara de UV (Hg) de 80 W/cm a 5 m/min. La resistencia se evalúa aproximadamente 24 horas después del curado del revestimiento, colocando sobre el revestimiento un filtro de microfibras de vidrio saturado con la sustancia de prueba y cubierto con una tapa de plástico durante 16 horas. Las sustancias de prueba usadas son mostaza, café (Nescafé al 4 % en agua), eosina, isobetadina, etanol (disolución al 50 % en agua) y amoníaco (disolución al 10 % en agua). A continuación, se lavan las manchas con un par de frotamientos con un pañuelo empapado de agua. La tinción con rotulador negro se realiza con el rotulador negro (tipo alcohol, Artline N-70) y se lava después de 5 minutos a temperatura ambiente con una toallita saturada de isopropanol. Las manchas restantes se evalúan visualmente usando una escala de 1 a 5: 5 = sin mancha; 20 4 = mancha muy ligera; 3 = mancha moderada; 2 = mancha fuerte; 1 = mancha muy fuerte. Se espera que un valor alto (5) brinde la mejor protección contra cualquier derrame de productos domésticos.

30 Efecto espejo y cuerpo: El método juzga visualmente la calidad de la imagen reflejada sobre un revestimiento realizado en las siguientes condiciones: se aplica una capa de 120 μ en húmedo con una rasqueta sobre un sustrato de PVC gris microestructurado de 3 mm. Se evaporó el agua del revestimiento durante 20 minutos a 40°C. Posteriormente, los revestimientos se expusieron a radiaciones UV procedentes de una lámpara de Hg de 80 vatios a una velocidad de soporte definida: 1 \times 5 m/minuto. La calificación se basa en una escala de 1 a 5, 5 = reflexión de la más alta calidad, lo que significa que el revestimiento puede ocultar la estructura del sustrato. Se necesita un valor alto para aplicaciones donde la imagen reflejada es una característica importante.

35 Liberación de agua: La liberación de agua se evaluó observando el aspecto visual después de 48 horas del revestimiento no pigmentado realizado en las siguientes condiciones: Se aplicaron capas de 200 μ en húmedo con

una rasqueta sobre láminas de PVC gris de 3 mm. Se evaporó el agua del revestimiento durante 6 minutos a 40°C. Posteriormente, los revestimientos se expusieron a radiaciones UV procedentes de una lámpara de Hg de 80 vatios a una velocidad de transporte definida: 1 × 5 m/minuto. La calificación estaba en una escala de 5 a 0, en donde 5 representa revestimientos transparentes (muy buenas propiedades de liberación de agua) y 0 representa revestimientos blancos opacos (muy malas propiedades de liberación de agua). Según la clasificación usada, 1 representa muy turbio/gris con zonas blancas, 2 representa muy turbio/gris, 3 representa turbio/gris, 4 representa turbio claro/gris claro y 5 representa transparente.

El amarillamiento (Δb) se mide con un Colorímetro Supercolor de Braive Instruments®, las diferencias de color se calculan como se describe en el método de la norma ASTM D2244-11. Se aplica un revestimiento de 50 μ en húmedo sobre un sustrato no poroso (cartulina blanca Leneta®). El revestimiento se secó durante 5 minutos a 50°C y luego se curó bajo una lámpara de UV (Hg) de 80 W/cm a 5 m/min. El amarilleamiento se mide 1 hora después de la reticulación del revestimiento (L_b) y sobre la parte no revestida de la cartulina Leneta (L_s). Δb es la diferencia entre L_b y L_s .

Propiedades ópticas: El brillo (ángulos de 60° y 20°), la Distinción de Imagen (DOI) y la turbidez se midieron con un Equipo integrado IQ de RhoPoint®. Estos valores se midieron en revestimientos preparados en las siguientes condiciones: se realiza un revestimiento con una barra de revestimiento sobre ABS negro con un espesor de 120 μ (húmedo), se seca 20 min a 40°C, se cura a 5 m/min con un lampara de UV de 80 W de Hg. El brillo se mide según la norma ISO 2813 y la turbidez se mide según la norma ISO DIS13803.

Adhesión: El método cubre la adhesión de un revestimiento aplicado y curado sobre un sustrato dado a un espesor dado. Se hacen 5 cortes de ~1 cm y separados por ~1 mm en el revestimiento con un cuchillo, seguido de 5 cortes similares en la dirección transversal. La adherencia se midió usando una cinta adhesiva firmemente presionada sobre el revestimiento cortado y se elimina rápidamente; el daño al área de la superficie cortada del revestimiento debido a la pérdida de adherencia se expresa en una escala de 1 a 5, 5 = mejor. Es necesaria una alta adherencia (5) para asegurar una fuerte unión permanente entre el revestimiento y el sustrato.

Dureza: El método cubre la dureza de la superficie de un revestimiento de 120 μ en húmedo aplicado sobre vidrio, secado durante 20 minutos a 40°C y curado a 5 m/min con una lámpara de UV de 80 W de Hg. Las muestras revestidas se estabilizan durante 24 horas en una habitación acondicionada (20°C, 50 % de humedad) y se determina una dureza de péndulo (Persoz) en segundos en 3 lugares de la superficie. Se calcula el valor medio y se reporta.

La resolubilidad se evalúa sobre un revestimiento de 90 μ en húmedo aplicado sobre una placa de vidrio y secado durante 20 minutos a 40°C. Se vierte una gota de agua sobre el revestimiento 5 minutos, 1 hora y 24 horas después de que se haya secado el revestimiento. La resolubilidad se evalúa frotando la superficie con el dedo y se califica en una escala de 1 a 5. 5 = revestimiento seco fácilmente solubilizado por el agua, 4 = revestimiento seco solubilizado por el agua, 3 = revestimiento seco solubilizado por el agua, creando cáscaras insolubles, 2 = revestimiento seco difícilmente solubilizado por el agua, 1 = revestimiento seco no solubilizado por el agua.

Resistencia al rayado por lana de acero: El método cubre la resistencia al rayado de un revestimiento de 120 μ en húmedo aplicado sobre cartulina Leneta® negra, secado durante 20 minutos a 40°C y curado a 5 m/min bajo una lámpara de UV de 80 W/cm de Hg. Las muestras revestidas se estabilizan durante 24 horas en una habitación acondicionada (20°C, 50 % de humedad). El rayado se evalúa a temperatura ambiente usando un equipo de prueba de abrasión Taber lineal usando lana de acero ref. 00 con una carga de 500 g y aplicando 10 frotamientos dobles (20 r/min). El daño por rayado en el revestimiento se evalúa visualmente usando una escala de 0 a 5 (5 = ningún rayado visible).

Ejemplo 3

Un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador mecánico, un termopar, un condensador de vapor y un embudo de adición se carga con 26,5 g de diisocianato de hexametileno y 0,04 g de neodecanoato de bismuto. El embudo de adición se carga con 57,8 g de glicerol-tripropoxilato-diacrilato; esta cantidad de reactivo se calcula en base a su índice de hidroxilo medido (mg KOH/g) de manera que la relación equivalente de grupos OH a NCO es del 52 %. El reactor se agita con burbujeo de aire y el punto de consigna de la temperatura del reactor se fija en 50°C. La adición se produce en aproximadamente 2,5 horas y la velocidad se controla de manera que la temperatura del reactor no supere los 52°C debido a la reacción exotérmica. La reacción luego se madura a 50°C hasta que el valor de isocianato medido (meq/g) alcanza el nivel objetivo calculado a partir de la estequiometría anterior. Luego se cargan en el reactor 7,82 g de ácido dimetilolpropiónico con 0,07 g de butilhidroxitolueno y se calienta a 100°C. La reacción continúa a esa temperatura hasta que el valor de isocianato cae por debajo de 0,10 meq/g o alcanza una meseta, definida por una disminución máxima de 0,02 meq/g en 30 minutos. La mezcla de reacción se enfría a 95°C y se añaden al reactor 4,00 g de una disolución acuosa al 31 % de hidróxido de sodio y se agita hasta la homogeneización completa. La temperatura del reactor se enfría a 75°C y se aumenta la velocidad de agitación a 180 rpm mientras se añaden al reactor 107,20 g de agua desmineralizada en unos 30 minutos, para proceder a la inversión de fases y a la formación de un coloide polimérico estable. El reactor se enfría a 30°C después de la homogeneización completa y luego se filtra con una etapa de filtración sobre un tamiz de 1 micra. La dispersión final tiene un contenido de sólidos del 43,1 %, una viscosidad de 282 mPa·s, un pH de 6,7, un tamaño promedio de partícula de 61 nm y una temperatura mínima de formación de película <0°C. La estabilidad coloidal del producto supera los 48 días a 60°C.

Los Ejemplos Comparativos 1A, 1B, 2A así como los Ejemplos 3 a 13 se preparan según el mismo proceso y los tipos de reactivos y las cantidades usadas se resumen en la Tabla 2. El Ejemplo Comparativo 2B se prepara según la receta del Ejemplo 1 del Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 2009270581. Las características de las dispersiones se presentan en la Tabla 3.

5 Ejemplo Comparativo 1A

El Ejemplo Comparativo 1A se prepara según la receta del Ejemplo 3. La mezcla de los reactivos acrilados (compuestos (ii)) está constituida por trimetilolpropano-tripropoxilato-diacrilato, monoacrilato e acrilato de hidroxipropilo E10P de Cardura® en una estequiometría equivalente OH/NCO del 50 %. Se añade el triacrilato de trimetilolpropano al polímero antes de la neutralización con la disolución de hidróxido de sodio. Como catalizador se usa dilaurato de dibutilestaño con algo de trietilamina en lugar de neodecanoato de bismuto.

Ejemplo Comparativo 1B

El Ejemplo Comparativo 1B se prepara según la receta del Ejemplo 3. La mezcla de los reactivos acrilados (compuestos (ii)) está constituida por glicerol-tripropoxilato-diacrilato, monoacrilato y acrilato de hidroxipropilo E10P de Cardura® en una estequiometría equivalente OH/NCO del 50 %. Se usa octoato de bismuto en lugar de neodecanoato de bismuto. Como biocida se añade a la dispersión algo de MBS de Acticide®.

Ejemplo Comparativo 2A

El Ejemplo Comparativo 2A se prepara según la receta del Ejemplo 3. El glicerol-tripropoxilato-diacrilato se usa en una estequiometría equivalente OH/NCO del 50 %.

Ejemplo Comparativo 2B

20 El Ejemplo Comparativo 2B se prepara según la receta del Ejemplo 1 del Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 2009270581.

Ejemplo 4

El Ejemplo 4 se prepara según la receta del Ejemplo 3. El glicerol-tripropoxilato-diacrilato se usa en una estequiometría equivalente OH/NCO del 55 %.

25 Ejemplo 5

El Ejemplo 5 se prepara según la receta del Ejemplo 3. Ahora se usa una mezcla de diisocianato de hexametileno y diisocianato de isofozona y el glicerol-tripropoxilato-diacrilato se usa en una estequiometría equivalente OH/NCO del 55 %.

Ejemplo 6

30 El Ejemplo 6 se prepara según la receta del Ejemplo 3. El trimetilolpropano-tripropoxilato-diacrilato se usa en una estequiometría equivalente OH/NCO del 52 %.

Ejemplo 7

35 El Ejemplo 7 se prepara según la receta del Ejemplo 3. El glicerol-tripropoxilato-diacrilato se usa en una estequiometría equivalente OH/NCO del 55 % pero la neutralización está asegurada por trietilamina en lugar de por una disolución de hidróxido de sodio.

Ejemplo 8

El Ejemplo 8 se prepara según la receta del Ejemplo 3. El glicerol-tripropoxilato-diacrilato se usa en combinación con algo de trimetilolpropano en una estequiometría equivalente OH/NCO del 55 %.

Ejemplo 9

40 El Ejemplo 9 se prepara según la receta del Ejemplo 3. El glicerol-tripropoxilato-diacrilato se usa en una estequiometría equivalente OH/NCO del 52 %. Se usa algo de propilendiamina para alargar el polímero después de la reacción con isocianato libre y la formación de urea.

Ejemplo 10

45 El Ejemplo 10 se prepara según la receta del Ejemplo 3. El glicerol-tripropoxilato-diacrilato se usa en una estequiometría equivalente OH/NCO del 55 %. El amino-trietoxisiloxano A1100 de Silquest® se introduce como un reactivo después de la finalización de la reacción con ácido dimetilolpropiónico antes de que los isocianatos restantes se consuman a alofanatos.

Ejemplo 11

El Ejemplo 11 se prepara según la receta del Ejemplo 3. El glicerol-tripropoxilato-diacrilato se usa en una estequiometría equivalente OH/NCO del 55 %. El diisocianato de hexametileno adicional se introduce como reactivo después de la finalización de la reacción con ácido dimetilolpropiónico y se consume adicionalmente a alofanatos.

5 Ejemplo 12

El Ejemplo 12 se prepara según la receta del Ejemplo 3. El glicerol-tripropoxilato-diacrilato se usa en una estequiometría equivalente OH/NCO del 52 %. El isocianato-trimetoxisilano A-Link35 de Silquest® se introduce como reactivo después de la finalización de la reacción con ácido dimetilolpropiónico y se consume adicionalmente hasta obtener alofanatos.

10 Ejemplo 13

El Ejemplo 13 se prepara según la receta del Ejemplo 3. La dispersión polimérica final se formula con poli(epoxi)(metoxi)siloxano oligomérico MP 200 de Coatosil®.

La formulación de los Ejemplos 1A, 1B, 2A, 2B y 3-13 se realiza según la formulación del Ejemplo 1.

Las mediciones de las prestaciones se describen en las Tablas 4 y 5.

15 Los Ejemplos 1 y 3-13 muestran un buen equilibrio de propiedades entre los valores de fluencia y las propiedades ópticas (DOI; espejo y cuerpo).

Para el Ejemplo Comparativo 1A, el valor de fluencia es muy bajo (a pesar de las buenas propiedades ópticas y de resistencia).

20 El Ejemplo Comparativo 1B muestra malas propiedades ópticas, liberación de agua, dureza y resistencia al rayado de la lana de acero cuando se compara con las composiciones según la presente invención.

Para el Ejemplo Comparativo 2A, las propiedades ópticas se están quedando cortas (a pesar de que el valor de fluencia y las propiedades de resistencia son aceptables).

Para el Ejemplo Comparativo 2B, las propiedades ópticas y la liberación de agua son malas (a pesar del buen valor de fluencia y de las propiedades de resistencia).

25

Tabla 2.- Composición de productos

	EJ1A	EJ1B	EJ2A	EJ2B	EJ3	EJ4	EJ5	EJ6	EJ7	EJ8	EJ9	EJ10	EJ11	EJ12	EJ13	
Diisocianato de Hexametileno	1.000,14	1.083,76	641,74	Ejemplar del US2009270581	26,5	26,5	193,77	285,1	297,18	290,52	348,52	217,71	261,25	61,38	26,5	
Diisocianato de Hexametileno	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,50	-	-
Diisocianato de Isoforona	-	-	-		-	-	-	64,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Diacrilato de Glicerol (OP)	-	-	1.386,82		-	57,8	61,0	523,36	-	642,12	627,72	755,06	470,41	564,49	138,53	57,8
Diacrilato de TMP(OP)3	1.778,06	1.920,82	-		-	-	-	668,38	-	-	-	-	-	-	-	-
Cardura® E10P, monoacrilato	504,87	548,63	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acrilato de hidroxipropilo	21,15	22,79	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Triacrilato de dimetilolpropano	1.001,62	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trimetilolpropano	-	-	-		-	-	-	-	-	-	10,52	-	-	-	-	-
Ácido dimetilolpropiónico	311,15	-	-		-	7,82	7,82	68,85	76,17	87,70	85,74	99,06	61,88	74,26	18,25	7,82
DBTL	1,27	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Octoato de bismuto	-	1,96	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Neodecanoato de bismuto	-	-	0,99		-	0,04	0,04	0,34	0,45	0,46	0,41	0,48	0,30	0,36	0,09	0,04
Butilhidroxitolueno	1,81	3,73	0,66		-	0,07	0,07	0,64	0,75	0,31	0,77	0,90	0,57	0,67	0,16	0,07
Propilendiamina	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	15,08	-	-	-	-
Silquest® A1110	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	11,15	-	-	-
Silquest® ALink 35	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,40	-
Hidróxido sodico (31%)	148,61	187,38	102,12		-	4,00	4,00	37,13	40,34	-	46,23	53,36	33,37	40,04	9,66	4,00
Trietilamina	10,8	-	-		-	-	-	-	-	37,02	-	-	-	-	-	-
Agua	5.705	5873,77	2.680,85		-	107,2	107,2	1.045	1.224	1.283	1.237	2.762	936	1.118	278	107,2
Coatosi® MP200	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,03
Acticide® MBS	-	9,89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Tabla 3: Características de las dispersiones

	EJ1A	EJ1B	EJ2A	EJ2B	EJ3	EJ4	EJ5	EJ6	EJ7	EJ8	EJ9	EJ10	EJ11	EJ12	EJ13
Relación OH/NCO, %	50	50	50	N/A	52	55	55	52	55	55	52	55	55	52	52
Contenido de sólido (%)	44,6	38,9	44,7	40,0	43,1	45,2	44,6	44,8	44,8	44,8	30,3	44,8	44,7	44,7	44,6
Viscosidad (mPa·s)	50	41	81	31	282	91	352	149	271	237	19	158	533	189	207
pH	6,5	6,6	6,8	7,7	6,7	6,6	6,7	6,7	6,8	6,7	7,0	6,7	6,6	6,7	6,6
Tamaño de partícula (nm)	125	87	77	74	61	85	48	61	68	76	68	100	53	50	67
MFFT (°C)	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0
Estabilidad a 60°C (días)	>10	>10	>10	>10	>48	>20	>10	>10	>10	>10	3	>10	>10	>10	1

Tabla 4: Medición de prestaciones

	EJ1A	EJ1B	EJ2A	EJ2B	EJ3	EJ4	EJ5	EJ6	EJ7	EJ8	EJ9	EJ10	EJ11	EJ12	EJ13
Fluencia η_{200} (Pa·s)	$3,9 \cdot 10^2$	$3,3 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^5$	$6,2 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^5$	$4,4 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4$	$9,6 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^6$	$6,0 \cdot 10^5$	$>1,0 \cdot 10^9$
Pegajosidad b/c (Leneta®) (0-5)	0	2	2-3	4-5	2-3	2	2-3	2-3	2	1	2	2	2	2	2-3
DOI (%) (ABS)	97,9	92	92,6	86,5	99,0	99,2	98,0	98,8	97,2	98,5	98,3	98,4	99,0	98,8	98,4
Espejo y cuerpo (PVC) (1-5)	5	1	1-2	0	3	4	3	3	4	5	2	3-4	4	2	4

ES 2 927 734 T3

Tabla 5: Mediciones de prestaciones

	EJ1A	EJ1B	EJ2A	EJ2B	EJ3
Liberación de agua (PVC) (0-5)	2	0-1	2	0	2
Resolubilidad (1-5) (vidrio) (24 h)	4	5	4	3	4
Mancha, 10 % de amoníaco (Leneta®) (1-5)	5	4	4	5	4.5
Dureza Persoz (vidrio) (s)	262	179	292	264	289
Resistencia al rayado por lana de acero (PVC) (0-5)	1	0	2	4-5	2

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa curable por radiación (I) que comprende:

5 - al menos un poliuretano etilénicamente insaturado (A) obtenido a partir de la reacción de al menos un compuesto de poliisocianato (Ai); al menos un compuesto etilénicamente insaturado (Aii) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato; al menos un compuesto hidrófilo (Aiii) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato y al menos otro grupo capaz de hacer que el polímero de poliuretano sea dispersable en medio acuoso como tal o tras la formación de una sal; y, opcionalmente, al menos un poliol (Aiv); estando dicho poliuretano etilénicamente insaturado (A) caracterizado por un peso molecular promedio en peso que está por encima de 1.000 Daltons;

10 - al menos un poliuretano (B) etilénicamente insaturado, diferente del poliuretano (A), obtenido a partir de la reacción de al menos un compuesto poliisocianato (Bi); al menos un compuesto etilénicamente insaturado (Bii) que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato; y, opcionalmente, al menos un poliol (Biv); estando dicho poliuretano etilénicamente insaturado (B) preferiblemente caracterizado por un peso molecular que está por debajo de 10.000 Daltons; y

15 - opcionalmente, al menos un compuesto etilénicamente insaturado (C) diferente de (A) y (B);

en donde la relación equivalente de grupos reactivos con isocianato proporcionados por los compuestos (Aii) a grupos isocianato proporcionados por los compuestos (Ai) está por encima del 50 % y como máximo es del 99 %; y

con la condición de que si se usan polioles (Aiv) y/o (Biv), (Aiv) son polioles saturados y (Biv) pueden ser polioles saturados y/o polioles insaturados;

20 en donde la composición curable por radiación (I) comprende, en relación con el peso total de (A), (B) y (C), al menos un 2,5 % en peso de los compuestos (B); y

25 en donde la composición curable por radiación (I) en forma seca tiene una viscosidad de fluencia en estado estacionario η_{30} expresada como la viscosidad aparente después de un tiempo de deformación de 30 minutos con una carga $\sigma_0 = 50$ Pa a 23°C, que está por encima de $1 \cdot 10^3$ Pa·s, preferiblemente está por encima de $1 \cdot 10^4$ Pa·s.

2. La composición curable por radiación (I) según la reivindicación 1, en donde los compuestos (Ai) y (Bi) son iguales y en donde los compuestos (Aii) y (Bii) son iguales.

30 3. La composición curable por radiación (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el poliuretano (A) se prepara adicionalmente a partir de al menos un poliol (Aiv) y/o en donde el poliuretano (B) se prepara adicionalmente a partir de al menos un poliol (Biv).

4. La composición curable por radiación (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los polioles (Aiv) y (Biv) se seleccionan de polioles saturados.

35 5. La composición curable por radiación (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el poliuretano (A) se prepara además a partir de al menos un compuesto adicional (Av) diferente del poliol (Aiv) y que comprende al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato y/o en donde el poliuretano (B) se prepara además a partir de al menos otro compuesto (Bv) diferente del poliol (Biv) y que comprende al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato, en donde los compuestos (Av) y (Bv) son preferiblemente poliaminas.

6. La composición curable por radiación (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los compuestos (Av) y/o los compuestos (Bv) son amino(polialcoxi)silanos.

40 7. La composición curable por radiación (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el poliuretano (A) se prepara además a partir de al menos un compuesto electrófilo reactivo (Avi) y/o en donde el poliuretano (B) se prepara además a partir de al menos un compuesto electrófilo reactivo (Bvi), en donde los compuestos (Avi) y/o (Bvi) contienen preferiblemente funcionalidades isocianato o epoxi.

45 8. La composición curable por radiación (I) según la reivindicación 7, en donde el compuesto electrófilo reactivo (Avi) y/o (Bvi) se seleccionan de gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltriethoxisilano, gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano y/o gamma-isocianatopropiltriethoxisilano.

9. La composición curable por radiación (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el poliuretano (A) contiene grupos poli(alcoxisilano) y en donde los polioles (Aiv), cuando se usan, se seleccionan de polioles saturados y/o polioles insaturados.

50 10. La composición curable por radiación (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la suma de los porcentajes en peso de los compuestos (Ai) a (Aiii) es igual al menos al 90 %, más preferiblemente al menos al 95 %, y lo más preferiblemente esta suma es igual al 100 %, y en donde la suma de los porcentajes en peso de los

compuestos (Bi) a (Bii) es igual al menos al 90 %, más preferiblemente al menos al 95 %, y lo más preferiblemente esta suma es igual al 100 %.

11. La composición curable por radiación (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los poliuretanos (A) y/o (B) contienen al menos una función seleccionada de las funciones alofanato, urea y/o biuret.

5 12. La composición curable por radiación (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los compuestos (C) se seleccionan de acrilatos de poliéster, acrilatos de policarbonato, acrilatos de poliéter, acrilatos de poliepoxi, acrilatos de poliacrílico y/o acrilatos de polisiloxano.

10 13. La composición curable por radiación (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los poliuretanos (A) se caracterizan por un peso molecular promedio en peso de entre 2.500 y 25.000 Daltons, en donde los poliuretanos (B) se caracterizan por un peso molecular por debajo de 10.000 Daltons y en donde los compuestos (C) se caracterizan por un peso molecular por debajo de 2.500 Daltons.

14. La composición curable por radiación (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende, en relación con el peso total de los compuestos (A), (B) y (C), del 10 al 97,5 % en peso de compuestos (A), del 5 al 50 % en peso de compuestos (B) y del 0 al 40 % en peso de compuestos (C).

15 15. La composición curable por radiación (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizada por un contenido de sólidos de entre el 30 y el 50 % en peso.

20 16. La composición curable por radiación (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizada por una fracción insoluble por encima del 5 % en peso, medida gravimétricamente después del secado de la composición acuosa curable por radiación (I) durante 4 horas a 23°C y 2 horas a 80°C, seguido de 24 horas de inmersión en tetrahidrofurano a 23°C y secado de la composición gelificada (I) durante 1 hora a 110°C.

17. Un proceso para preparar una composición acuosa curable por radiación (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 que comprende:

25 - una primera etapa que comprende la reacción de al menos un compuesto (Ai) con al menos un compuesto (Aii) a una estequiometría tal que exista un exceso de grupos isocianato sobre el grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato y que se forme *in situ* una mezcla de un poliuretano etilénicamente insaturado (B) junto con un precursor que contiene isocianato del poliuretano etilénicamente insaturado (A), en donde en la primera etapa la relación equivalente de grupos reactivos con isocianato proporcionados por los compuestos (Aii) a grupos isocianato proporcionados por los compuestos (Ai) está por encima del 50 %;

30 - una segunda etapa que comprende la reacción del precursor que contiene isocianato obtenido en la etapa 1 con al menos un compuesto (Aiii) y, opcionalmente, al menos un poliol (Aiv) y/o al menos un compuesto (Av) en una estequiometría tal que todavía hay un exceso opcional de grupos isocianato;

- una tercera etapa opcional que comprende la conversión del exceso opcional de grupos isocianato de la etapa 2 en alofanatos y/o biurets;

35 - una cuarta etapa opcional que comprende la reacción del poliuretano así obtenido con al menos un compuesto (Avi);

- una quinta etapa opcional que comprende la reacción con un agente neutralizante para convertir al menos una parte de los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (Aiii) en sales iónicas;

- una sexta etapa que comprende la dispersión en medio acuoso del poliuretano así obtenido; y

40 - una etapa adicional opcional que comprende la reacción del poliuretano así obtenido con al menos un compuesto (Av).

18. El proceso según la reivindicación 17, en donde, en la primera etapa, la relación equivalente de grupos reactivos con isocianato proporcionados por los compuestos (Aii) a grupos isocianato proporcionados por los compuestos (Ai) está por encima del 51 %, preferiblemente está por encima del 52 %, más preferiblemente está por encima del 53 %.

45 19. Un artículo o sustrato revestido, impreso o tratado, ya sea parcial o totalmente, con una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.