(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 905 925**

(51) Int. CI.:

C09D 11/101 (2014.01)
C09D 11/102 (2014.01)
C09D 11/30 (2014.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2018 PCT/EP2018/053065**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2018 WO18146142**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2018 E 18703780 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.01.2022 EP 3580250**

(54) Título: **Composición acuosa de recubrimiento**

(30) Prioridad:

08.02.2017 EP 17155247
08.02.2017 EP 17155248
08.02.2017 EP 17155251
08.02.2017 EP 17155252

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.04.2022

(73) Titular/es:

COVESTRO (NETHERLANDS) B.V. (100.0%)
Urmonderbaan 22
6167 RD Geleen, NL

(72) Inventor/es:

VAN CASTEREN, ILSE;
TENNEBROEK, RONALD;
OVERBEEK, GERARDUS CORNELIS y
CELESTIJN, JOURRAINE

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

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

Composición acuosa de recubrimiento

La presente invención se refiere al campo de las composiciones acuosas de recubrimientos de poliuretano curables por radiación.

Las dispersiones de poliuretano curables por radiación (PUD) se utilizan ampliamente para producir materiales tales como recubrimientos, tintas y/o adhesivos que se curan por radiación. Estos recubrimientos curados por radiación presentan muy buenas propiedades sobre numerosos sustratos como la madera, el plástico, el hormigón, el metal, el vidrio y/o los textiles. Se sabe que la estructura y la funcionalidad de la dispersión de poliuretano curable por radiación rigen factores como la velocidad de curado, el grado de entrecruzamiento y las propiedades finales del recubrimiento (especialmente propiedades tales como la flexibilidad, la dureza, la adhesión, la resistencia al rayado y/o la resistencia química).

El documento US-A-20090270581 describe dispersiones acuosas de poliuretano curables por radiación (PUD) diseñadas para recubrimientos duros que también son resistentes a las manchas y al rayado. Las PUD se obtienen a partir de un prepolímero de poliuretano (met)acrilado (A) fabricado haciendo reaccionar (i) un poliisocianato, en particular H12MDI (diisocianato de diciclohexilmetano) opcionalmente en combinación con triisocianato HDI isocianurato (isocianurato de 1,6-diisocianatohexano); (ii) un poliol opcional; (iii) un compuesto hidrófilo que reacciona con isocianato (NCO) para hacer que el prepolímero A sea dispersable en agua; (iv) un (met)acrilato con dos grupos que reaccionan con NCO; (v) un (met)acrilato con un solo grupo que reacciona con NCO; y (B) opcionalmente un compuesto etilénicamente insaturado. Como se explica en esta publicación de patente, los poliuretanos curables por radiación generalmente presentan un alto peso molecular y contienen segmentos de urea duros que suelen dar lugar a dispersiones con una alta temperatura mínima de formación de película MFFT y, por lo tanto, requieren el uso de auxiliares de coalescencia. La MFFT es la temperatura más baja a la que un polímero o una porción sólida de una dispersión polimérica acuosa (también llamada látex o emulsión) se autocoaliza en el estado semiseco para formar una película polimérica continua, que a su vez actúa como aglutinante para el resto de los sólidos de la película de pintura. A temperaturas iguales o superiores a la MFFT del polímero se forma una película continua. A temperaturas inferiores a su MFFT, el polímero no puede fusionarse para formar una película continua y, por tanto, no puede unirse a sí mismo (ni a los pigmentos y extensores que puedan estar presentes) y se produce una capa "agrietada, cuarteada o pulverulenta". Por lo tanto, cuanto mayor sea la MFFT, menor será la posibilidad de que se forme una película a baja temperatura sin ayuda. Por lo tanto, son deseables las composiciones de recubrimiento con una baja MFFT, pero esto a menudo requiere el uso de altas cantidades de auxiliares de coalescencia. Ejemplos de auxiliares de coalescencia para composiciones de recubrimiento curables por radiación son los codisolventes orgánicos y los diluyentes curables por radiación. Sin embargo, las altas cantidades de codisolventes orgánicos son desventajosas en vista de los niveles de codisolventes orgánicos volátiles (COV) y los posibles riesgos de inflamabilidad. Las altas cantidades de diluyentes curables por radiación son desventajosas, ya que la manipulación de la composición de recubrimiento durante la aplicación de la composición de recubrimiento sobre el sustrato es más engorrosa, ya que los componentes que no reaccionan están presentes en la composición de recubrimiento, lo que puede causar irritación de la piel. Además, las películas pueden permanecer pegajosas antes del curado y el recubrimiento curado puede contener todavía material de bajo peso molecular que no ha reaccionado y que puede migrar del recubrimiento (los llamados migrables), lo que no es deseado, por ejemplo, en aplicaciones de contacto con alimentos y para la calidad del aire en interiores (para lo que, por ejemplo, IKEA tiene normas para las pruebas de emisión). Las dispersiones acuosas de poliuretano curables por radiación descritas en el documento US-A-20090270581 tienen una MFFT baja (0 °C), pero la cantidad de diluyente curable por radiación (tetraacrilato de ditrimetilolpropano o hexaacrilato de dipentaeritritilo) en la composición de recubrimiento es alta. En el documento US-A-20090270581 DTMPA o DPHA se utiliza para preparar la dispersión acuosa de poliuretano curable por radiación. DTMPA es una mezcla de tetraacrilato de ditrimetilolpropano (diluyente curable por radiación) y triacrilato de ditrimetilolpropano (este último compuesto reaccionará con isocianato y pasará a formar parte de la cadena de uretano). DPHA es una mezcla de hexaacrilato de dipentaeritritol (diluyente curable por radiación) y pentaacrilato de hidroxilo de dipentaeritritol (este último compuesto reaccionará con el isocianato y formará parte de la cadena de uretano). La presencia de un diluyente curable por radiación tiene como resultado ventajoso la disminución de la temperatura mínima de formación de película MFFT de la composición de recubrimiento y, por lo tanto, el diluyente reactivo actúa como un coalescente. Como se ha explicado anteriormente, son deseables las composiciones de recubrimiento con una baja MFFT y también son deseables las composiciones de recubrimiento con una baja cantidad de auxiliar de coalesencia. Por lo tanto, cuanto menor sea la cantidad de coaleascencia necesaria para reducir la MFFT al nivel deseado, mejor.

El objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de recubrimiento curables por radiación con alta resistencia a las manchas de amoníaco, agua, etanol, vino tinto, mostaza, café y/o té, mientras que al mismo tiempo se puede reducir la cantidad requerida de coalescente para obtener una MFFT específica.

El objeto de la presente invención se ha logrado proporcionando una composición acuosa de recubrimiento curable por radiación que comprende un poliuretano A obtenido por la reacción de al menos:

(a) un poliisocianato(s) que contenga(n) al menos dos grupos cíclicos,
(b) un diisocianato alifático no cíclico en el que el grupo alifático no cíclico que conecta los dos grupos isocianato contiene de 4 a 36 átomos de carbono, y
(c) un componente que contiene al menos un grupo reactivo al isocianato,

en el que la cantidad sumada de (a) y (b) es 10 a 60 % en peso, en relación con la cantidad total en peso de los componentes utilizados para preparar el poliuretano A; y en el que la relación en peso entre (a) y (b) está en el intervalo de 75:25 a 95:5; y la composición de recubrimiento comprende opcionalmente diluyente curable por radiación en el que la concentración de enlace C=C de la composición de recubrimiento está en el intervalo de 0,5 a 6 miliequivalentes por g de poliuretano A y diluyente curable por radiación.

Sorprendentemente, se ha descubierto que la MFFT de la composición de recubrimiento puede reducirse utilizando un poliuretano A como se reivindica en comparación con el uso de un poliuretano con base en poliisocianato (a) pero no en diisocianato (b) (por lo que la relación de peso entre (a) y (b) es de 100:0), mientras que además las resistencias a las manchas contra amoníaco, agua, etanol, vino tinto, mostaza, café y/o té se mantienen al menos a un nivel suficiente.

El documento EP-A-1591502 describe composiciones de recubrimiento curables por UV que comprenden A) de 1 a 99 % en peso de una dispersión acuosa específica de poliuretano que tiene un contenido de sólidos de 20 a 50 % en peso, B) de 1 a 99 % en peso de una dispersión acuosa de acrilato/uretano de poliéster que tiene un contenido de sólidos de 20 a 60% en peso, C) uno o más fotoiniciadores, y D) agua o una mezcla de agua y disolvente. El poliisocianato utilizado para preparar la dispersión de poliuretano A (componente A)b)) puede incluir cualquier di y/o poliisocianato orgánico. El poliisocianato utilizado para preparar la dispersión de poliuretano B (componente B)c)) puede ser cualquiera de los isocianatos descritos como útiles en la preparación de la dispersión A) y puede ser el mismo o diferente del componente isocianato para la dispersión A). En la parte experimental, la dispersión de PU A) contiene 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano (H12MDI) , y la dispersión de PU B) contiene isoforondiisocianato IPDI y hexametilendiocianato HDI. El documento US-A-2016319153 describe composiciones acuosas de recubrimiento curables por radiación que comprenden una dispersión de un polímero de urea de poliuretano de cadena extendida. En la parte experimental, el polímero de urea de poliuretano contiene diisocianato de isoforona IPDI y hexametilendiocianato HDI. Las composiciones de recubrimiento curables por radiación que comprenden un poliuretano con un poliisocianato que contiene al menos dos grupos cíclicos, así como un diisocianato alifático no cíclico en el que el grupo alifático no cíclico que conecta los dos grupos isocianato tiene de 4 a 36 átomos de carbono no se divulgan en estas publicaciones de patentes.

El documento US-A-2005003102 se dirige a composiciones de poliuretano curables por UV con base en agua y enseña que una cantidad mínima de acrilato de poliéster insaturado que contiene un grupo hidroxi que tiene un número de OH especificado (componente A)1)), una cantidad mínima de diol de policarbonato que tiene un número de OH especificado (componente A)2)), una cantidad especificada de compuestos reactivo al isocianato que tengan grupos iónicos (potenciales) (componente A)5)) y una cantidad especificada de diisocianatos y/o poliisocianatos (componente A)6)) son necesarios para obtener recubrimientos que curen con relativa rapidez y formen películas que tengan un tacto suave, buena resistencia química, estabilidad hidrolítica y dureza. En la parte experimental del documento US-A-2005003102el diisocianato de hexametileno HDI, opcionalmente en combinación con bis(4,4'-isocianatociclohexilo)metano DesW o diisocianato de isoforona IPDI, se utilizan para el componente A)6). En los ejemplos 3, 6 y 9, el HDI y el Des W se utilizan en una relación de peso DesW a HDI de 61:39. Las composiciones de recubrimiento curables por radiación que comprenden (a) un poliuretano que comprende un poliisocianato que contiene(al menos dos grupos cíclicos y (b) un diisocianato alifático no cíclico en el que el grupo alifático no cíclico que conecta los dos grupos isocianato tiene de 4 a 36 átomos de carbono, en una relación en peso de (a) a (b) de 75:25 a 95:5, no se divulgan en esta publicación de patente.

La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la presente invención es curable por radiación. Por curable por radiación se entiende que la radiación es necesaria para iniciar el entrecruzamiento de la composición de recubrimiento. Opcionalmente, puede añadirse un fotoiniciador (PI) a las composiciones acuosas de recubrimiento curables por radiación de la invención para ayudar al curado por radiación, especialmente si el curado es por radiación UV. Sin embargo, si el curado se realiza, por ejemplo, mediante un haz de electrones (EB), puede no ser necesario un PI. Preferentemente, la composición acuosa de recubrimiento curable por radiación de la invención comprende un fotoiniciador y se aplica radiación UV para obtener un recubrimiento curado. Por lo tanto, la composición acuosa de recubrimiento es preferentemente curable por radiación UV.

La composición de recubrimiento de acuerdo con la invención contiene funcionalidad de enlace etilénicamente insaturada (C=C) que bajo la influencia de la irradiación (opcionalmente en combinación con la presencia de un (foto)iniciador) puede sufrir entrecruzamiento por polimerización de radicales libres. Se prefiere especialmente que esta irradiación sea UV.

La concentración de funcionalidad de enlace etilénicamente insaturado (también denominada concentración de enlace C=C) de la composición de recubrimiento de la presente invención está en el intervalo de 0.5 a 6 meq por g de la cantidad de peso sumada de poliuretano A y diluyente curable por radiación presente en la composición de

recubrimiento de la invención, preferentemente en el intervalo de 0,8 a 5, más preferentemente de 1 a 5, más preferentemente de 1 a 4,5, incluso más preferentemente de 1,5 a 4,5 meq por g de poliuretano A y diluyente curable por radiación. Los enlaces C=C curables por radiación se eligen generalmente entre grupos (met)acriloílicos y grupos alílicos, preferentemente grupos (met)acriloílicos, más preferentemente grupos acriloílicos. Tal como se utiliza en el presente documento, la cantidad de enlaces C=C presentes en la composición de recubrimiento se determina sumando toda la funcionalidad C=C curable por radiación de los componentes utilizados para preparar la composición de recubrimiento. Por lo tanto, la cantidad de enlaces C=C presentes en la composición de recubrimiento representa los enlaces C=C curables por radiación presentes en el poliuretano A y el diluyente curable por radiación.

Los procedimientos para preparar poliuretanos son conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en el Polyurethane Handbook 2da Edición, una publicación de Carl Hanser, 1994, por G. Oertel. El poliuretano A presente en la composición acuosa de recubrimiento curable por radiación puede prepararse de manera convencional haciendo reaccionar al menos a), b) y c) por procedimientos bien conocidos en la técnica anterior. Por lo general, se forma primero un prepolímero de poliuretano (I) con terminación de isocianato mediante la reacción de los componentes (a), (b) y (c), que a continuación se extiende preferentemente en cadena con un compuesto activo que contiene hidrógeno (II).

Componente (a)

El componente (a) es un poliisocianato que contiene al menos dos grupos cíclicos. El término cíclico se define aquí como un anillo cerrado de átomos de carbono, ya sea aromático o alifático. Preferentemente el componente (a) es un diisocianato. El componente (a) es preferentemente un poliisocianato(s) que contiene(n) al menos dos grupos cicloalifáticos, un poliisocianato(s) que contiene(n) al menos dos grupos aromáticos, un poliisocianato(s) que contiene(n) al menos un grupo cicloalifático y al menos un grupo aromático, y cualquier mezcla de los mismos. Más preferentemente, el componente (a) es un poliisocianato que contiene al menos dos grupos cicloalifáticos.

El (los) poliisocianato(s) que contiene(n) al menos dos grupos aromáticos es preferentemente un poliisocianato(s) que contiene(n) al menos dos grupos aromáticos C6 y aún más preferentemente contiene(n) dos grupos aromáticos C6. Ejemplos no limitantes del componente (a) que contiene al menos dos grupos aromáticos son bis(fenil isocianato) de metileno (todos los isómeros) y diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno (Número CAS 91-97-4). Más preferentemente, el (los) poliisocianato(s) que contiene(n) al menos dos grupos aromáticos es el bis(fenil isocianato) de metileno (todos los isómeros). Aún más preferentemente, el(los) poliisocianato(s) que contiene(n) al menos dos grupos aromáticos es una mezcla de 4,4'-metilenbis(fenilisocianato) y 2,4'-metilenbis(fenilisocianato).

Más preferentemente, el componente (a) es un poliisocianato(s) que contiene(n) al menos dos grupos cicloalifáticos y aún más preferentemente que contiene(n) dos grupos cicloalifáticos. Aún más preferentemente, el componente (a) es un poliisocianato(s) que contiene(n) al menos dos grupos ciclohexano y aún más preferentemente que contiene(n) dos grupos ciclohexano. Ejemplos preferidos de poliisocianato(s) que contienen al menos dos grupos ciclohexano son diisocianato de diciclohexilmetano (todos los isómeros). Aún más preferentemente, el componente (a) es H12MDI (Número CAS 5124-30-1).

Componente (b)

El componente (b) es un diisocianato(s) alifático(s) no cíclico(s) en el que el grupo alifático no cíclico que conecta los dos grupos isocianato contiene de 4 a 36 átomos de carbono. Los diisocianatos alifáticos no cíclicos son aquellos que comprenden exclusivamente cadenas alifáticas lineales o ramificadas. Tal como se utiliza en el presente documento, un diisocianato alifático no cíclico Cx-Cy indica un diisocianato en el que los dos grupos isocianato están conectados a través de un grupo alifático no cíclico que contiene de x a y átomos de carbono,

Preferentemente, el componente (b) es un diisocianato(s) alifático(s) no cíclico(s) C4-C18, más preferentemente un diisocianato(s) alifático(s) no cíclico(s) C4-C12, más preferentemente un diisocianato(s) alifático(s) no cíclico(s) C4-C9, aún más preferentemente un diisocianato(s) alifático(s) no cíclico(s) C4-C8 y aún más preferentemente un diisocianato(s) alifático(s) no cíclico(s) C4-C6. Ejemplos no limitantes del componente (b) son 1,4-butanodiisocianato (número CAS 4538-37-8), 1,6-hexanodiisocianato (número CAS 822-06-0), 1,8-octanediisocianato (número CAS 10124-86-4), mezcla de 2,2,4-trimetil-hexametilendiisocianato y 2,4,4-trimetil-hexametilendiisocianato (número CAS 32052-51-0). Más preferentemente, el componente (b) es 1,6-diisocianatohexano (también denominado 1,6-hexanodiisocianato) (número CAS 822-06-0).

La cantidad sumada de (a) y (b) en relación con la cantidad en peso total de los componentes usados para preparar el poliuretano A es de 10 a60 % en peso, más preferentemente de 20 a 55 % en peso e incluso más preferentemente de 25 a 50% en peso. Para reducir el coste y proporcionar una gama de propiedades de recubrimiento, los poliisocianatos (a) y (b) pueden combinarse con uno o más poliisocianatos diferentes seleccionados entre los tipos más convencionales utilizados para las composiciones de recubrimiento. Los poliisocianatos (a) y (b) constituyen preferentemente al menos 70 % en peso de la cantidad total de poliisocianatos utilizados para preparar el poliuretano A, preferentemente al menos 90 % en peso y más preferentemente 100 % en peso.

La relación en peso de (a) a (b) está en el intervalo de 75:25 a 95:5 y preferentemente en el intervalo de a 75:25 a 90:10.

Componente (c)

El componente (c) es un componente(s) que contiene(n) al menos un grupo reactivo al isocianato, también denominado componente(s) reactivo(s) al isocianato (c). Un grupo reactivo al isocianato preferido es un grupo hidroxilo.

El componente (c) incluye preferentemente un componente(s) reactivo(s) al isocianato que contiene(n) grupos iónicos y/o potencialmente iónicos dispersantes de agua (componente (c)(i)). La cantidad de componente(s) reactivo(s) al isocianato que contiene(n) grupos dispersantes de agua iónicos o potencialmente iónicos en relación con la cantidad en peso total de componentes usados para preparar el poliuretano A es normalmente de 1 a 15 % en peso, preferentemente de 3 a 12% en peso e incluso más preferentemente de 4 a 10% en peso. Tal como se usa en el presente documento, grupo dispersante potencialmente aniónico indica un grupo que, bajo las condiciones de la reacción de preparación del poliuretano, se puede convertir en un grupo aniónico mediante la formación de una sal (es decir, desprotonando el grupo mediante una base). Los grupos iónicos dispersantes de agua preferidos son los grupos aniónicos dispersantes de agua. Los grupos aniónicos dispersantes de agua preferidos son los grupos carboxílicos, fosfóricos y/o sulfónicos. Ejemplos de estos compuestos son los dioles que contienen carboxilo, por ejemplo, los ácidos dihidroxi-alcanoicos tales como ácido 2,2-dimetilol propiónico (DMPA) o ácido 2,2-dimetilolbutanoico (DMBA). Alternativamente, se pueden utilizar grupos de ácido sulfónico como grupos potencialmente aniónicos dispersantes de agua. Los grupos aniónicos dispersantes de agua están preferentemente en forma de sal, total o parcialmente. La conversión a la forma de sal se efectúa opcionalmente mediante la neutralización del prepolímero de poliuretano con una base, preferentemente durante la preparación del prepolímero de poliuretano y/o durante la preparación de la composición acuosa de la presente invención. Si se neutralizan los grupos aniónicos dispersantes de agua, la base utilizada para neutralizar los grupos es preferentemente amoníaco, una amina o una base inorgánica. Entre las aminas adecuadas se encuentran las aminas terciarias, por ejemplo trietilamina o N,N-dimetiletanolamina. Las bases inorgánicas adecuadas incluyen hidróxidos y carbonatos alcalinos, por ejemplo, hidróxido de litio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. También puede utilizarse un hidróxido de amonio cuaternario, por ejemplo, $N^+(CH_3)_4(OH)$. Generalmente se utiliza una base como agente neutralizante que proporciona los contraiones que se pueden desear para la composición. Por ejemplo, entre los contraiones preferidos se encuentran Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+ y las sales de amonio sustituidas. También pueden utilizarse grupos catiónicos dispersantes de agua, pero son menos preferidos. Ejemplos incluyen grupos de piridina, grupos de imidazol y/o grupos de amonio cuaternario que pueden ser neutralizados o permanentemente ionizados (por ejemplo, con dimetilsulfato). Un componente reactivo al isocianato muy adecuado que contiene grupos iónicos o potencialmente iónicos dispersables en agua es el ácido dimetilol propiónico (DMPA). El agente neutralizante se utiliza preferentemente en una cantidad tal que la relación molar de los grupos dispersores de agua iónicos y potencialmente iónicos con respecto a los grupos neutralizantes del agente neutralizante está en el intervalo de 0,3 a 1,5, más preferentemente de 0,4 a 1,2 y aún más preferentemente de 0,5 a 0,98. En la composición acuosa de recubrimiento preferida de la invención, el agente neutralizador es una sal metálica y/o amoníaco.

En una realización preferida de la invención, la concentración de enlaces etilénicamente insaturados (la concentración de enlaces C=C) de la composición de recubrimiento se introduce, al menos en parte, en la composición de recubrimiento mediante la presencia de grupos (met)acriloilo en el poliuretano A (en comparación con la introducción de la concentración de enlaces C=C de la composición de recubrimiento únicamente mediante la presencia de diluyente curable por radicación en la composición de recubrimiento). En una realización más preferida de la invención, la concentración de enlace etilénicamente insaturado de la composición de recubrimiento se introduce en la composición de recubrimiento mediante la presencia de grupos (met)acriloilo en el poliuretano A. La incorporación de al menos una parte de la concentración de funcionalidad de enlace etilénicamente insaturado de la composición de recubrimiento en el poliuretano A es predominantemente beneficiosa para el secado, el etiquetado y los migrables. En estas realizaciones preferidas, para preparar el poliuretano A se utilizan componentes que contienen al menos un grupo reactivo al isocianato y al menos un grupo (met)acriloilo por molécula (componente (c)(ii), lo que da lugar a un poliuretano A que contiene grupos (met)acriloilo. Los acrilatos son particularmente preferidos.

Los componentes preferidos (c)(ii) son, por ejemplo, los que se obtienen de la reacción de compuestos diglicidílicos con ácido (met)acrílico. Los acrilatos son particularmente preferidos. Pueden utilizarse compuestos diglicidílicos alifáticos derivados de dioles alfa, omega que tengan de 4 a 12 átomos de carbono o de polioxialquilendioles, especialmente polietilenglicol, polipropilenglicol o mezclas de los mismos que contengan grupos oxialquileno. Se da preferencia, por ejemplo, a éter diglicidílico de 1,4-butanodiol, a éter diglicidílico de 1,6-hexanodiol, éter diglicidílico de ciclohexanodimanol, éter diglicidílico de polietilenglicol, éter diglicidílico de polipropilenglicol, éter diglicidílico de bisfenol A hidrogenado y éter diglicidílico de bisfenol F hidrogenado y a sus equivalentes etoxilados y/o propoxilados. También es posible emplear ésteres de diglicidilo, tales como hexahidroftalato de diglicidilo. Se prefieren los compuestos diglicidilos aromáticos derivados de bisfenol A y bisfenol F. Se prefieren especialmente éter diglicidílico de bisfenol A, éter diglicidílico de bisfenol F y sus equivalentes etoxilados y/o propoxilados. También es posible emplear ésteres de diglicidilo, tales como ftalato de diglicidilo, N,N-diglicidil anilina, N,N-diglicidil-4-glycidiloxianilina. Se prefiere especialmente el éster de diacrilato de bisfenol A diglicidiléter. También pueden utilizarse los componentes (c)(ii)

obtenidos de la esterificación parcial de polioles polihídricos alifáticos o aromáticos con ácido (met)acrílico y que tengan una funcionalidad hidroxilo en la molécula. En este contexto, también es posible utilizar los productos de reacción de dichos polioles con óxido de etileno y/o óxido de propileno o sus mezclas, o los productos de reacción de dichos polioles con las lactonas, que se añaden a estos polioles en una reacción de apertura del anillo. Ejemplos de lactonas adecuadas son gamma-butirolactona y, en particular, delta-valerolactona y e-caprolactona. Se prefieren los polioles (alcoxilados) que no tienen más de dos grupos alcoxilos por funcionalidad hidroxilo y polioles modificados con e-caprolactona. Los expertos en la técnica saben que la (met)acrilación de polioles tales como glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, di-trimetilolpropano o di-pentaeritritol da lugar a una mezcla de mono-, di-, tri-, tetra-, penta- y hexa(met)acrilato y que una posible forma de caracterizar la mezcla es midiendo su valor hidroxilo. Algunos ejemplos son mono-(met)acrilato, trimetilolpropano mono-(met)acrilato, pentaeritritol di-(met)acrilato, di-trimetilolpropano di-(met)acrilato, di-pentaeritritol tetra-(met)acrilato y sus equivalentes polietoxilados y/o polipropoxilados. Otros componentes preferidos (c)ii) son (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, diacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de ditrimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol y sus equivalentes (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados, y acrilatos de poliéster con una funcionalidad OH promedio de 0,5 a 2,7, más preferentemente de 0,7 a 2.

En el caso de que se utilicen componentes que contengan al menos un grupo reactivo al isocianato y al menos un grupo (met)acriloilo por molécula (componente (c)(ii)) para preparar el poliuretano A, la cantidad de componente(s) reactivo(s) al isocianato que contiene al menos un grupo (met)acriloílo por molécula (componente (c)(ii)) en relación con la cantidad en peso total de los componentes utilizados para preparar el poliuretano A suele ser de 5 a 70 % en peso, preferentemente de 10 a 50 % en peso e incluso más preferentemente de 15 a 35 % en peso.

El componente (c) incluye opcionalmente de manera adicional al menos otro componente reactivo al isocianato (c)(iii) que el componente (c)(i) y el componente (c)(ii). El componente reactivo al isocianato (c)(iii) puede seleccionarse entre cualquiera de las clases químicas de mono-oles y/o polioles que pueden utilizarse en la síntesis de poliuretano y es diferente de cualquier otro componente (c). El componente (c)(iii) tiene preferentemente un peso molecular promedio nominal de 500 a 6.000. Tal como se utiliza en el presente documento, el peso molecular promedio nominal de un componente que contiene un grupo hidroxilo se determina multiplicando el peso equivalente del componente por la funcionalidad OH del mismo (la funcionalidad OH del poliol viene dada por el proveedor; en caso de que el poliol sea un diol, la funcionalidad OH es 2). El peso equivalente del poliol se calcula dividiendo 56.100 por el número OH del poliol. El número de OH del poliol se mide valorando una masa conocida de poliol de acuerdo con ASTM D4274 y se expresa en mg KOH/g.

En particular, el componente reactivo al isocianato (c)(iii) puede ser un poliol de poliéster, un poliol de poliésteramida, un poliol de poliéter, un poliol de poliéter, un poliol de policarbonato, un poliol de poliacetal, un poliol de polivinilo y/o un poliol de polisiloxano. Preferentemente, el componente reactivo al isocianato (c)(iii) se selecciona del grupo que consiste en polioles de poliéster (amida), polioles de poliéter, polioles de policarbonato y cualquier mezcla de los mismos. La cantidad de componente (c)(iii) en relación con la cantidad en peso total de los componentes usados para preparar el poliuretano A es normalmente de 0 a 40 % en peso, preferentemente de 5 a 35 % en peso e incluso más preferentemente de 10 a 30 % en peso.

La cantidad de componente(s) (c) en relación con la cantidad en peso total de los componentes usados para preparar el poliuretano A es preferentemente de 40 a 90 % en peso, más preferentemente de 45 a 80 % en peso e incluso más preferentemente del 50 al 75% en peso.

El valor de acidez del poliuretano A en la composición acuosa de recubrimiento curable por radiación está preferentemente en el intervalo de 4 a 60 mg KOH/g de poliuretano A, preferentemente de 8 a 50 mg KOH/g de poliuretano A, más preferentemente de 12 a 45 mg KOH/g de poliuretano A. Tal como se utiliza en el presente documento, el valor de acidez del poliuretano A se determina de acuerdo con DTN-EN ISO 2114.

Diluyente curable por radiación

La composición acuosa de recubrimiento curable por radiación de acuerdo con la presente invención contiene opcionalmente diluyente curable por radiación, es decir, componentes multifuncionales etilénicamente insaturados que bajo la influencia de la irradiación (opcionalmente en combinación con la presencia de un (foto)iniciador) pueden sufrir entrecruzamiento por polimerización de radicales libres, pero que no son reactivos hacia los grupos isocianato (es decir, que no contienen ninguna funcionalidad capaz de reaccionar con un grupo isocianato) bajo las condiciones de la reacción de preparación del poliuretano, y que son capaces de reducir la viscosidad de la composición, por ejemplo, añadiendo un diluyente curable por radiación durante la síntesis del poliuretano A y/o mediante la adición de diluyente curable por radiación a la dispersión de poliuretano A. La funcionalidad de enlace etilénicamente insaturado de la composición de recubrimiento puede introducirse, al menos en parte, en la composición de recubrimiento mediante la presencia de diluyente curable por radiación en la composición de recubrimiento. La presencia del diluyente curable por radiación también resulta ventajosa en la disminución de la temperatura mínima de formación de película MFFT de la composición de recubrimiento y, por lo tanto, el diluyente reactivo actúa como coalescente. Sin embargo, una desventaja de la presencia del diluyente reactivo es que la manipulación de la composición de recubrimiento durante la aplicación de la composición de recubrimiento sobre el sustrato es más engorrosa, ya que en la composición de

recubrimiento hay componentes que no han reaccionado y que pueden causar irritación en la piel. Además, el recubrimiento curado puede seguir conteniendo material de bajo peso molecular que no ha reaccionado y que puede migrar del recubrimiento (los llamados migrables), lo que no es deseable para las aplicaciones en contacto con alimentos y la calidad del aire interior. Sorprendentemente se ha descubierto que con la composición de la presente invención se puede reducir la temperatura mínima de formación de película sin tener que aumentar la cantidad de coalescente en la composición de recubrimiento y, por lo tanto, también sin tener que aumentar la cantidad de diluyente curable por radiación. Sorprendentemente se ha descubierto que la composición de recubrimiento de la presente invención puede tener una temperatura mínima de formación de película menor que 50 °C, incluso menor que 45 °C, incluso menor que 35 °C, incluso menor que 25 °C, incluso menor que 20 °C e incluso menor que 5 °C incluso cuando la composición de recubrimiento está sustancialmente libre de diluyente curable por radiación (también denominado en ausencia sustancial de diluyente curable por radiación). Tal como se utiliza en el presente documento, sustancialmente libre de diluyente curable por radiación indica que la composición de recubrimiento contiene menos de 40 % en peso de diluyente curable por radiación, preferentemente menos del30 % en peso de diluyente curable por radiación, más preferentemente menos de 20 % en peso de diluyente curable por radiación, más preferentemente menos de 10 % en peso de diluyente curable por radiación, preferentemente menos del 5 % en peso de diluyente curable por radiación, más preferentemente menos del 3 % en peso de diluyente curable por radiación, más preferentemente menos del 1 % en peso de diluyente curable por radiación (en relación con el peso total de la composición de recubrimiento de la presente invención). Puede obtenerse una temperatura mínima de formación de la película menor que 50 °C, incluso menor que 45 °C, incluso menor que 35 °C, incluso menor que 25 °C e incluso menor que 20 °C, incluso sin la presencia de diluyente curable por radiación en la composición acuosa de recubrimiento curable por radiación.

Los polioles polihídricos que han sido totalmente esterificados con ácido (met)acrílico y que no contienen prácticamente ninguna funcionalidad residual de hidroxilo en la molécula son diluyentes reactivos especialmente preferidos curables por radiación. Son adecuados los productos de esterificación del ácido (met)acrílico con polioles tri-, tetra-, penta- y/o hexahídricos y mezclas de los mismos. Algunos ejemplos son triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de glicerol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de di-trimetilolpropano, hexaacrilato de di-pentaeritritol y sus equivalentes (poli)etoxilados y/o (poli)propoxilados, así como mezclas de los mismos. También es posible utilizar cualquier compuesto de la categoría de uretanos(met)acrilatos, epoxi(met)acrilatos, poliéster(met)acrilatos y (met)acrílicos(met)acrilatos o mezclas de los mismos.

Los agentes coalescentes (también denominados coalescentes o ayudantes de formación de película) se utilizan en la composición de recubrimiento, tal como por ejemplo en las pinturas, para optimizar el procedimiento de formación de película de las partículas de aglutinante polimérico. El procedimiento de formación de la película en las composiciones de recubrimiento implica la coalescencia de las partículas poliméricas, durante y después de la evaporación de los diluyentes (en la presente invención principalmente agua), permitiendo así el contacto y la fusión de las partículas de dispersión polimérica adyacentes. Los agentes coalescentes suelen reducir la temperatura mínima de formación de la película de una composición de recubrimiento. Ejemplos no limitados de coalescentes son los codisolventes orgánicos o los diluyentes curables por radiación, como se ha descrito anteriormente. Se pueden añadir codisolventes orgánicos antes, durante o después de la formación del poliuretano para controlar la viscosidad. Entre los ejemplos de codisolventes que también tienen la función de coalescentes se encuentran los disolventes miscibles en agua, tales como 1-metil-2-pirrolidinona, glicoles y éteres de glicol, tales como butildiglicol, éter metílico de dipropilenglicol, acetona, metil etil cetona y los éteres alquílicos de acetatos de glicol o mezclas de los mismos.

Sorprendentemente se ha encontrado que con la composición de la presente invención la temperatura mínima de formación de la película puede reducirse sin tener que aumentar la cantidad de coalescente en la composición de recubrimiento. Sorprendentemente se ha descubierto que la composición de recubrimiento de la presente invención puede tener una temperatura mínima de formación de película menor que 50 °C, incluso menor que 45 °C, incluso menor que 35 °C, incluso menor que 25 °C, incluso menor que 20°C e incluso menor que 15 °C incluso cuando la composición de recubrimiento está sustancialmente libre de coalescente (también denominada en ausencia sustancial de coalescente). Sustancialmente libre de coalescente indica que el coalescente no se añade intencionadamente a la composición acuosa de recubrimiento, sin embargo, no se puede excluir la presencia de bajas cantidades de coalescente ya que pueden estar presentes bajas cantidades de codisolventes en los aditivos que se añaden a la composición de recubrimiento. Tal como se utiliza en el presente documento, sustancialmente libre de coalescente (también denominado en ausencia sustancial de coalescente) indica que la composición de recubrimiento contiene menos de 5 % en peso de coalescente, preferentemente menos de 3 % en peso de coalescente, más preferentemente menos de 1 % en peso de coalescente en relación con el contenido de sólidos de la composición de recubrimiento de la presente invención. El contenido de sólidos se determina por evaporación de los compuestos volátiles tales como agua y, opcionalmente, disolventes y aminas volátiles presentes en la composición acuosa de recubrimiento. Con la composición de la presente invención puede obtenerse una temperatura mínima de formación de película menor que 50 °C, incluso menor que 45 °C, incluso menor que 25 °C, incluso menor que 20 °C, incluso sin la presencia de coalescente en la composición acuosa de recubrimiento curable por radiación.

Además, una baja cantidad de codisolvente orgánico es ventajosa en vista de los niveles de codisolvente orgánico volátil (VOC) y los posibles riesgos de inflamabilidad. En particular, en el caso de la 1-metil-2-pirrolidinona (NMP), la legislación sobre el etiquetado de productos que contienen NMP es cada vez más y más severa. Por lo tanto, se desea

la presencia de cantidades mínimas de NMP o la ausencia de NMP. La cantidad de 1-metil-2-pirrolidinona en la composición acuosa de recubrimiento es preferentemente menor que3 % en peso del contenido de sólidos de la composición de recubrimiento, preferentemente menor que 1 % en peso, más preferentemente menor que 0,5 % en peso y aún más preferentemente es 0 % en peso. Además, una baja cantidad de diluyente curable por radiación es ventajosa por las razones explicadas anteriormente.

La composición acuosa de recubrimiento curable por radiación de la invención contiene preferentemente estaño en una cantidad de como máximo 50 ppm, más preferentemente como máximo 10 ppm, aún más preferentemente como máximo 5 ppm, aún más preferentemente como máximo 2 ppm y aún más preferentemente la composición acuosa de recubrimiento curable por radiación de la invención no contiene estaño. La composición acuosa de recubrimiento de la invención contiene preferentemente aminas terciarias, como por ejemplo trietilamina, en una cantidad preferentemente de como máximo 1,5 % en peso (en relación con la composición acuosa de recubrimiento), más preferentemente como máximo 1 % en peso, aún más preferentemente como máximo 0,5 % en peso, aún más preferentemente como máximo 0,1 % en peso y aún más preferentemente la composición acuosa de recubrimiento de la invención no contiene amina(s) terciaria(s).

La composición acuosa de recubrimiento curable por radiación de acuerdo con la presente invención puede comprender además otros aglutinantes poliméricos que el poliuretano A, por ejemplo un aglutinante de copolímero de polivinilo. El poliuretano A está preferentemente presente en la composición acuosa de recubrimiento en una cantidad de 20 a 55 % en peso, preferentemente en una cantidad del 25 a 50 % en peso (en relación con el peso total de la composición acuosa de recubrimiento).

La presente invención se refiere además a un procedimiento para preparar una composición acuosa de recubrimiento como la descrita anteriormente que comprende los siguientes pasos

I. Preparar un prepolímero de poliuretano acabado con isocianato haciendo reaccionar al menos los componentes (a), (b), (c):

(a) un poliisocianato(s) que contenga(n) al menos dos grupos cíclicos,

(b) un diisocianato(s) alifático(s) no cíclico(s) en el que el grupo alifático no cíclico que conecta los dos grupos isocianato tiene de 4 a 36 átomos de carbono, y

(c) un componente(s) que contenga(n) al menos un grupo reactivo a los isocianatos que comprende

(c) (i) componente(s) reactivo(s) al isocianato que contenga(n) grupos iónicos y/o potencialmente iónicos dispersantes de agua, y/o
(c)(ii) componente(s) reactivo(s) al isocianato que contenga(n) al menos un grupo (met)acriloilo por molécula, y/o
(c) (iii) componente(s) reactivo(s) al isocianato no comprendido(s) en (c)(i) y (c)(ii);

en el que la cantidad sumada de (a) y (b) es 10 a 60 % en peso, en relación con la cantidad total en peso de los componentes utilizados para preparar el poliuretano A; y
en el que la relación de peso entre (a) y (b) está en el intervalo de 75:25 a 95:5;
en el que se añade diluyente en el paso I;

II. mezclar el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato con una fase acuosa que comprenda un agente neutralizador y opcionalmente un compuesto que extienda la cadena, o bien neutralizar el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato añadiendo un agente neutralizador al prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato y posteriormente (i) añadir el prepolímero de poliuretano neutralizado con terminación de isocianato a agua que comprenda opcionalmente otro compuesto extensor de cadena o (ii) añadir agua que comprenda opcionalmente otro compuesto extensor de cadena al prepolímero de poliuretano neutralizado con terminación de isocianato; y

en el que, al comienzo de la reacción para preparar el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato, el procedimiento comprende alimentar el reactor ya sea (A) con los componentes (a) y (b) y al menos uno de los componentes (c)(i), (c)(ii) y (c)(iii), o bien (B) el componente (a) y al menos dos de los componentes (b), (c)(i), (c)(ii) y (c)(iii) o bien (C) el componente (b) y al menos dos de los componentes (a), (c)(i), (c)(ii) y (c)(iii); y en el que la preparación del poliuretano A se efectúa en presencia de < 3 % en peso de 1-metil-2-pirrolidona en peso del poliuretano A, preferentemente menos del 1 % en peso de 1-metil-2-pirrolidona, más preferentemente menos del 0,5 % en peso de 1-metil-2-pirrolidona y, más preferentemente, la preparación del poliuretano A se efectúa en ausencia de 1-metil-2-pirrolidona.

En el procedimiento de la invención, el componente (c)(i) se usa preferentemente para preparar el poliuretano A. El componente (c)(ii) también se usa preferentemente para preparar el poliuretano A. El componente (c)(iii) también se usa preferentemente para preparar el poliuretano A.

El procedimiento comprende alimentar al reactor, al comienzo de la reacción para preparar el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato, cualquiera (A) de los componentes (a) y (b) y al menos uno de los componentes (c) (i), (c)(ii) y (c)(iii), cualquiera (B) de los componentes (a) y al menos dos de los componentes (b), (c)(i), (c)(ii) y (c)(iii) o cualquiera (C) el componente (b) y al menos dos de los componentes (a), (c)(i), (c)(ii) y (c)(iii). Al menos una parte de la cantidad de estos componentes se añade al reactor al inicio de la reacción o toda la cantidad de estos componentes se añade al reactor al inicio de la reacción. La preparación del prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato suele realizarse a una temperatura de 30 a 130 °C, preferentemente de 70 a 110 °C. Preferentemente, el procedimiento comprende la alimentación de los componentes (a) y (b) y de al menos uno de los componentes (c)(i), (c)(ii) y (c)(iii) al reactor al inicio de la reacción para preparar el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato. Más preferentemente, el procedimiento comprende la alimentación de los componentes (a), (b), (c)(i), (c)(ii) y (c)(iii) al reactor al inicio de la reacción para preparar el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato.

El paso I del proceso de la presente invención se facilita preferentemente mediante la adición de un máximo del 50 % en peso de diluyente (en relación con la cantidad total en peso de los componentes usados para preparar el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato) para reducir la viscosidad del prepolímero. Preferentemente, el diluyente se añade al comienzo de la reacción en el paso I. El diluyente es preferentemente acetona y/o metiletilcetona, más preferentemente el diluyente es acetona que se elimina preferentemente de la dispersión de poliuretano al final de la preparación de la dispersión de poliuretano.

El documento US-A-6147155 se refiere a un procedimiento para preparar una dispersión acuosa de poliuretano no curable por radiación con base en diisocianatos cíclicos y diisocianatos no cíclicos, en particular H12MDI y diisocianato de hexametileno (HDI) o diisocianato de isoforona (IPDI) y HDI se utilizan como poliisocianatos. La enseñanza del documento US-A-6147155 es que se requiere un procedimiento de varios pasos para preparar la dispersión acuosa de poliuretano con un buen procesamiento, es decir, en la primera etapa se hace reaccionar un diisocianato cíclico con un compuesto que contiene uno o más grupos reactivos de isocianato y al menos un ácido carboxílico o grupos de carboxilato para formar un producto intermedio; tras la preparación de este producto intermedio, los componentes restantes (entre otros el diisocianato no cíclico) se hacen reaccionar con el producto intermedio para formar el prepolímero NCO. El solicitante ha descubierto que el uso del coalescente 1-metil-2-pirrolidona (NMP) en el primer paso es esencial para reducir la viscosidad y evitar la separación de fases y la sedimentación en la primera etapa. Sin embargo, la legislación sobre el etiquetado de los productos que contienen NMP es cada vez más severa. Por lo tanto, los cambios propuestos en la legislación sobre el etiquetado de productos que contienen NMP están dando lugar a un aumento de los esfuerzos para minimizar e incluso eliminar el uso de NMP. Por lo tanto, la presencia de cantidades mínimas de NMP o la ausencia de NMP es muy deseable. Más, el documento US-A-6147155 no enseña que la MFFT de la composición acuosa de recubrimiento de poliuretano se puede reducir mediante el uso de poliisocianato(s) que contiene(n) al menos dos grupos cíclicos y diisocianato(s) C4-C36 alifático(s) no cíclico(s). La presencia de grandes cantidades del NMP coalescente presente en todos los ejemplos da lugar a MFFT bajos (<5 °C). Además, se ha descubierto que, en comparación con el uso de un poliisocianato(s) que contiene(n) un grupo cíclico (tal como, por ejemplo, diisocianato de isoforona IPDI) y un diisocianato(s) C4-C36 alifático(s) no cíclico(s) , el uso de un poliisocianato(s) que contiene(n) al menos dos grupos cíclicos en combinación con un diisocianato(s) alifático(s) no cíclico(s) resulta en que las propiedades mecánicas como la dureza y el bloqueo y la resistencia a las manchas son mejores, mientras que el aumento de la MFFT (debido al uso de un poliisocianato(s) que contiene(n) al menos dos grupos cíclicos) se reduce sorprendentemente y, por tanto, la demanda de coalescencia se reduce sorprendentemente.

Sorprendentemente se ha encontrado que, al contrario del procedimiento descrito en el documentoUS-A-6147155es posible añadir el componente (a) y el componente (b) ambos al comienzo de la reacción para preparar el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato bajo la condición de que la preparación del poliuretano A y, por tanto, también la preparación del prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato se efectúa en presencia de < 3 % en peso de 1-metil-2-pirrolidona en peso del poliuretano A, preferentemente en presencia de menos de 1 % en peso de 1-metil-2-pirrolidona, más preferentemente en presencia de menos de 0,5 % en peso de 1-metil-2-pirrolidona y preferentemente la preparación del poliuretano A se efectúa en ausencia de 1-metil-2-pirrolidona. Por lo tanto, en el procedimiento de la invención, el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato puede prepararse en un procedimiento de un solo paso. Además, sorprendentemente, ha comprobado que, a diferencia del procedimiento descrito en el documento US-A-6147155los bien conocidos compuestos extensores de cadena que contienen al menos dos grupos amino primarios, como por ejemplo la hidracina y la etilendiamina, son adecuados para la extensión de cadena del prepolímero de poliuretano terminado con isocianato en el procedimiento de la invención. En el procedimiento descrito en el documento US-A-6147155es necesario utilizar extensores de cadena que no contengan más de un grupo amino primario o secundario no bloqueado para superar la dificultad de reaccionar rápidamente el extensor de cadena con cualquier diisocianato monomérico no cíclico sin reaccionar presente en el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato. En el procedimiento de la presente invención, no se requiere el uso de

extensores de cadena que no contengan más de un grupo amino primario o secundario no bloqueado, aunque también pueden aplicarse como extensores de cadena. Además, se prefiere el uso de compuestos que contengan grupos aminos primarios y/o secundarios no bloqueados para reducir el contenido de VOC de la composición de recubrimiento.

Preferentemente, el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato se extiende en cadena con un compuesto(s) activo(s) que contiene(n) hidrógeno y que no es agua. Los compuestos activos extensores de cadena que contienen hidrógeno y que pueden reaccionar con el prepolímero con terminación de isocianato incluyen aminoalcoholes, diaminas primarias o secundarias o poliaminas (incluyendo los compuestos que contienen un grupo amino primario y un grupo amino secundario), la hidracina y las hidracinas sustituidas. Ejemplos de tales compuestos que extienden la cadena, útiles en el presente documento, son 2-(metilamino)etilamina, aminoetiletanolamina, aminoetilpiperazina, dietileno triamina y alquilendiaminas, tal como etilendiamina, y aminas cíclicas, tal como isoforona diamina. También compuestos tales como hidrazina, azinas tales como acetonazina, hidrazinas sustituidas tales como, por ejemplo, dimetilhidrazina, 1,6-hexametileno-bis-hidrazina, carbodihidrazina, hidrazidas de ácidos dicarboxílicos, dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido isoftálico y ácidos sulfónicos tales como aminosulfonatos. Pueden ser útiles las hidrazidas hechas por reacción de lactonas con hidrazina, bis-semi-carbazida y ésteres carbónicos de bis-hidrazida de glicoles. Los compuestos extensores de cadena preferidos se seleccionan del grupo que consiste en hidracina, una(s) diamina(s) primaria(s), una(s) diamina(s) secundaria(s), un compuesto que contenga un grupo amino primario y un grupo amino secundario, y cualquier mezcla de los mismos.

Preferentemente, la relación molar entre el hidrógeno activo presente en el compuesto extensor de cadena de hidrógeno activo distinto del agua y los grupos isocianato (NCO) presentes en el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato está en el intervalo de 0,5:1 a 1,2:1, más preferentemente de 0,6:1 a 1,1:1, especialmente de 0,75:1 a 1,02:1 y más preferentemente de 0,78:1 a 0,98:1. Preferentemente, ya sea el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato se mezcla con una fase acuosa que comprende el agente neutralizador y el compuesto extensor de cadena, o ya sea el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato neutralizado se añade al agua que comprende el compuesto extensor de cadena, o ya sea (y más preferentemente) el poliuretano con terminación de isocianato neutralizado se mezcla con una fase acuosa y después de la mezcla se añade el compuesto extensor de cadena.

En una realización preferida del procedimiento de la presente invención, la neutralización y la extensión de cadena del prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato se efectúa neutralizando el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato, dispersando posteriormente el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato neutralizado en agua para obtener una dispersión y añadiendo a continuación el compuesto de extensión de cadena (preferentemente el compuesto extensor de cadena diluido en agua) a dicha dispersión.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para recubrir un sustrato seleccionado del grupo que consiste en madera, metal, plástico, linóleo, hormigón, vidrio, película de embalaje y cualquier combinación de los mismos; donde el procedimiento comprende

(i) aplicar al sustrato una composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la invención u obtenida con el procedimiento de acuerdo con la invención; y
(ii) secar físicamente (por evaporación de volátiles) y curado por radiación (preferentemente radiación UV) de la composición acuosa de recubrimiento para obtener un recubrimiento.

La presente invención se refiere además a un sustrato que tiene un recubrimiento obtenido mediante (i) la aplicación de una composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la invención u obtenida con el procedimiento recubrimiento con la invención a un sustrato y (ii) el secado físico y el curado por radiación (preferentemente radiación UV) de la composición acuosa de recubrimiento para obtener un recubrimiento. El sustrato se selecciona preferentemente del grupo que consiste en madera, metal, el plástico, linóleo, hormigón, vidrio, películas de embalaje y cualquier combinación de los mismos. Más preferentemente, el sustrato se selecciona del grupo que consiste en madera, PVC, linóleo y cualquier combinación de los mismos.

La composición de acuerdo con la invención también puede utilizarse para su uso en formulaciones de tinta de impresión digital, más preferentemente formulaciones de impresión por chorro de tinta y barnices de sobreimpresión. La impresión digital es un procedimiento de impresión de una imagen digital directamente a una variedad de medios. En el caso de las aplicaciones de tinta, la composición se mezcla con un pigmento (posiblemente un pigmento autodispersable o un pigmento en combinación con un dispersante adecuado) en un medio acuoso (que opcionalmente incluye sustancias orgánicas solubles en agua como glicoles, éteres de glicol, glicerina) para formar una tinta. La tinta se denominará formulación y puede incluir otros aditivos tales como humectantes, otros aglutinantes, modificadores de la viscosidad, agentes tensioactivos, inhibidores de la corrosión, etc.

La presente invención se ilustra ahora con referencia a los siguientes ejemplos. Salvo que se especifique lo contrario, todas las partes, porcentajes y relaciones se expresan en peso.

Componentes y abreviaturas utilizadas:

H12MDI =	Diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato disponible en Covestro
HDI =	Hexametilendiisocianato disponible en Covestro
IPDI =	Isoforondiisocianato disponible en Covestro
DMPA =	Ácido dimetilolpropiónico disponible en Perstorp polyols
Dabco T-9 =	catalizador Bis(2-etilhexanoato) de estaño disponible en Air Products
Neodecanoato de bismuto =	catalizador neodecanoato de bismuto de TIB chemicals AG
pTHF 1000 =	Politetrametilenglicol, número OH = 112,5 mg KOH/g disponible en BASF
Priplast 3192 =	Diol de poliéster, número OH = 56,0 mg KOH/g disponible en Croda Coatings & Polymers
Agisyn1010 =	Epoxiacrilato 100 % bisfenolA disponible en DSM AGI
Agisyn 2884 =	Mezcla de triacrilato de pentaeritol y pentaeritoltetraacrilato disponible en AGI
Agisyn 2811 =	Trimetilolpropanotriacrilato disponible en DSM AGI
BHT =	Hidroxil tolueno butilado (inhibidor) disponible en Merisol
TEA =	Trietilamina disponible en Arkema
EDA =	Etilendiamina está disponible en Caldic
Hidracina =	Solución de 16 % en peso de hidracina en agua disponible en Fluka
Dowanol DPM =	Di(propilenglicol) monometil éter (DDPM) disponible en Dow Benelux
Agisyn 2836 =	Triacrilato etoxilado(3) de trimetilolpropano disponible en DSM AGI
BYK346 =	Tensioactivo de silicona para recubrimientos acuosos para mejorar la humectación del sustrato disponible en BYK
TMDI =	Mezcla de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-hexametilendiisocianato de Evonik, Número CAS 32052-51-0
Laromer LR-8765 =	Butanediol diglicidiléterdiacrilato de BASF
Desmophen C 2200 =	Diol de policarbonato de Covestro
KOH 15 % =	Hidróxido de potasio, solución de 15 % en agua de Brenntag
ADH =	Dihidrazida adípica de ESIM Chemicals
PEC205 =	Poliol de poliéster con función de cetona, disponible en DSM, con un valor hidroxilo de 80 mg KOH/g y un valor ácido de < 1 mg KOH/g. La funcionalidad de la cetona es de 1,7 miliequivalentes de grupos carbonilo por g de poliol.
Irg 500 =	El fotoiniciador Irgacure 500 disponible en BASF
Acetona =	Acetona disponible en Brenntag

Ejemplos

Se prepararon los siguientes ejemplos y se obtuvieron y probaron los recubrimientos. Las composiciones de los ejemplos y los resultados son los que se muestran en las tablas siguientes.

Temperatura mínima de formación de la película MFFT

La MFFT es la temperatura más baja a la que un polímero o una porción sólida de una dispersión polimérica acuosa (también llamada látex o emulsión) se autocoaliza en el estado semiseco para formar una película polimérica continua, que a su vez actúa como aglutinante para el resto de los sólidos de la película de pintura. A temperaturas iguales o superiores a la MFFT del polímero se forma una película continua. A temperaturas inferiores a su MFFT, el polímero no puede coalescerse para formar una película continua y, por lo tanto, no puede unirse a sí mismo (ni a los pigmentos y extensores que puedan estar presentes) y se produce una capa "agrietada, cuarteada o pulverulenta". La MFFT se mide en un instrumento Rhopoint MFFT-90 de temperatura mínima de formación de película utilizando un espesor de película húmeda de 90 µm.

La viscosidad se determinó con un viscosímetro Brookfield DV-I (huso S61, 60 rpm, 23 °C)

Tamaño de las partículas

El tamaño de las partículas se determinó mediante espectroscopia de correlación de fotones utilizando un Malvern Zetasizer Nano zs. Las muestras se diluyen hasta alcanzar una concentración de aproximadamente 0,1 g disp/litro.

Contenido de sólidos

El contenido de sólidos de la dispersión se determinó en un analizador de humedad halógena compacto Mettler Toledo HB43-S. Al comienzo de la medición, el analizador de humedad determina el peso de la muestra; a continuación, la muestra se calienta a 130 °C mediante el módulo de calentamiento halógeno integrado y los compuestos volátiles se vaporizan. Durante el procedimiento de secado, el instrumento mide continuamente el peso de la muestra. Una vez completado el secado, el contenido de sólidos de la muestra se muestra como resultado final.

Preparación de la dispersión de poliuretano curable por radiación

Ejemplo 1

Se cargó un matraz de 2.000 cm^3 equipado con un termómetro y un agitador superior con los componentes DMPA (20,3 g), Priplast3192 (156,3 g), Agisyn1010 (112,5 g), H12MDI (128,7 g), HDI (32,2 g), acetona (250,0 g) y BHT (0,8 g). La reacción se calentó a 50 °C y se añadieron 0,16 g de Dabco T-9. La reacción se mantuvo a 60 °C hasta la conversión completa. El curso de la reacción se monitorizó mediante la valoración de NCO. Cuando el contenido de NCO del prepolímero resultante terminado con isocianato era 4,0 % en sólidos (teóricamente 4,2 %), el prepolímero se enfrió a 35 °C y se añadió TEA (14,5 g). La relación molar NCO/OH es de 1,5.

Se hizo una dispersión del prepolímero resultante con terminación de isocianato añadiendo agua desionizada (1.150 g) a la mezcla de prepolímeros. Tras la dispersión, se añadió una mezcla de EDA (10,3 g) y agua (30 g). Posteriormente, se eliminó la acetona de la dispersión mediante destilación al vacío. La concentración de acriloilo de la dispersión resultante fue de 1 meq/g de sólidos.

Las especificaciones de la dispersión de poliuretano resultante se indican en la Tabla 2.

Ejemplos 2, 4-9 y Ejemplo A y E Comparativo

En los Ejemplos 2, 4-9 y en los Ejemplos A-E Comparativos se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron diferentes cantidades y diferentes constituyentes, de manera que el prepolímero de poliuretano tenía una relación molar NCO/OH específica (1,5) y, por lo tanto, la dispersabilidad del prepolímero de poliuretano no se vio afectada por el uso de prepolímero de poliuretano con diferente relación molar NCO/OH. La cantidad de EDA se calculó sobre el contenido experimental de NCO al final de la preparación del prepolímero y se mantuvo constante (se añadió una cantidad estequiométrica de 0,8 de EDA sobre NCO) para los Ejemplos 2, 4, 6-9 y los Ejemplos A-E Comparativos. Para el Ejemplo 5, se añadió una cantidad estequiométrica de EDA sobre NCO de 0,7. Estas cantidades y componentes se especifican a continuación en la Tabla 1. Salvo que se especifique lo contrario, las cantidades de los distintos componentes se expresan en gramos. Las especificaciones de las composiciones resultantes se representan en la Tabla 2, las propiedades de la película en la Tabla 5.

Ejemplo 3

Se cargó un matraz de 1.000 cm^3 equipado con un termómetro y un agitador superior con los componentes DMPA (20,0 g), pTHF1000 (136,6 g), H12MDI (138,8 g), HDI (24,5 g), Agisyn2884 (80,0 g), Agisyn 2811 (100 g) y BHT (0,6 g). La reacción se calentó a 90 °C y se añadieron 0,16 g de Dabco T-9. La reacción se mantuvo a 90 °C hasta la conversión completa. El curso de la reacción se monitorizó mediante la valoración de NCO. Cuando el contenido de NCO del prepolímero resultante terminado con isocianato fue 4,23 % (teóricamente 5,0 %), el prepolímero se enfrió a 80 °C y se añadió TEA (14,3 g).

Se hizo una dispersión del prepolímero terminado con isocianato resultante alimentando 414 gramos de la mezcla de prepolímero con agua desionizada (596 g) en el transcurso de 45 minutos.

Después de la dispersión se añadió una mezcla de hidracina (16 % de sólidos en agua, 36,3 g) y agua (20 g). La concentración de acriloilo de la dispersión resultante fue de 3,7 meq/g de sólidos.

Las especificaciones de la dispersión de poliuretano resultante se indican en la Tabla 2.

Tabla 1a: Composiciones

Compuestos	Ej. A Comp.	Ej. 2	Ej. B Comp.	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
DMPA	20,3	20,3	20,3	20,3	20,3	22,5	22,5	20,3
Priplast 3192	141,5	-	-	-	-			-
pTHF1000	-	132,7	121,6	126,5	132,5	103,7	-	-
Desmophen C2200	-	-	-	-	-	-	145,8	-
PEC 205	-	-	-	-	-	-	-	143,6
H12MDI	175,8	156,9	195,7	162,2	157,0	179,6	143,8	147,6
TMDI	-	-	-	28,6	-	-	-	-
HDI	-	27,7	-	-	27,7	31,7	25,4	26,0
AgiSyn1010	112,5	112,5	112,5	112,5	112,5	-	112,5	112,5
Laromer LR-8765	-	-	-	-	-	112,5	-	-
Dabco T-9	0,16	0,16	0,16	0,16	-	0,24	0,16	0,16
Neodecanoato de bismuto	-	-	-	-	0,24	-	-	-
Acetona	200	150	150	150	150	150	150	150
BHT	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
% NCO de prepolímero sobre sólidos	3,6	4,5	4,1	5,3	4,7	5,5	4,1	4,7
TEA	14,5	14,5	14,5	14,5	-	14,4	14,4	14,5
KOH (15% en agua)	-	-	-	-	56,5	-	-	-
Agua	885	885	885	885	902	927	902	956
EDA	9,3	11,6	10,4	13,6	10,6	14,1	10,6	12,1
ADH	-	-	-	-	-	-	-	15,5
Nota: La cantidad de acetona utilizada en el Ejemplo 1 difiere de la cantidad utilizada en el Ej. A Comp. Sin embargo, como la acetona se destila, la cantidad de acetona no influye en el rendimiento de la composición de recubrimiento.								

Tabla 1b: Composiciones

Compuestos	Ej. 9	Ej. C Comp.	Ej. D Comp.	Ej. E Comp.
DMPA	20,3	20,3	20,3	20,3
Priplast 3192	106,8	94,4	119,3	125,9
H12MDI	152,1	191,3	-	-
IPDI	-	-	166,5	135,9
HDI	26,9	-	-	24,0
AgiSyn1010	144,0	144,0	144,0	144,0
Neodecanoato de bismuto	0,24	0,24	0,24	0,24
Acetona	150	150	150	250
BHT	0,8	0,8	0,8	0,8
% NCO de prepolímero sobre sólidos	4,9	4,8	5,2	4,6
TEA	10,7	14,5	14,5	14,5
Agua	885	885	885	885
EDA	12,6	12,3	13,3	11,8

Tabla 2: Especificaciones

Ejemplo	Ej. 1	Ej. A comp.	Ej. 2	Ej. B comp.	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
Propolímero radio molar CO/OH	1,5	1,5	1,5	1,5	1,8	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Sólidos de prepolímero teorón C=C [meq/g sólidos]	1,0	1,0	1,0	1,0	3,7	1,0	1,0	1,4	1,0	1,0
Sólidos (%)	28	32	33	33	35	34	30	32	36	32
pH	7,7	7,9	7,1	7,5	7,1	7,1	8,2	7,8	7,1	6,9
Viscosidad*	97	50	17	18	30	26	410	185	37	135
Tamaño de partícula (nm)	98	32	53	63	78	62	167	43	63	99
MFFT (ºC)	17	43	7	28	<5	14	<5	<5	31	37

Tabla 2 continuación

Ejemplo	Ej. 9	Ej. C comp.	Ej. D comp.	Ej. E comp.
Prepolímero radio molar CO/OH	1,5	1,5	1,5	1,5
Sólidos de prepolímero teorón C=C [meq/g sólidos]	1,3	1,3	1,3	1,3
Sólidos (%)	33,1	35,3	33,8	34,9
pH	7,4	7,0	8,2	8,2
Viscosidad*	23	24	18	35
Tamaño de partícula (nm)	74	46	96	93
MFFT (ºC)	44	60	46	39

* Viscosidad de Brookflied A a 25ºC (mPa.s)

La comparación de Ej. 9 con Ej. C Comp. y la comparación del Ej. D Comp. con Ej. E Comp. muestra que el uso adicional de HDI resulta en una reducción de MFFT y que la reducción de MFFT es mucho más pronunciada cuando se usa HDI en combinación con H12MDI en comparación con cuando se usa HDI en combinación con IPDI.

A 30 g de las dispersiones finales de los Ejemplos 1-2 y de los Ejemplos A y B Comparativos se añadieron diferentes cantidades de coalescente, Dowanol DPM (DDPM) o Agisyn 2836 en cantidades de respectivamente 0,3 [1 %], 0,6 [2 %], 1,2 [4 %] gramos. Los aglutinantes curables por radiación de acuerdo con la invención muestran una baja temperatura mínima de formación de la película y la demanda de coalescencia es baja, como se demuestra en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3

Muestra	MFFT [°C] [0 % DPM]	MFFT [°C] [1 % DPM]	MFFT [°C] [2 % DPM]	MFFT [°C] [4 % DPM]
Ej. 1	17	5		
Ej. A Comp.	43	37	27 *	22*
Ej. 2	7	5		
Ej. B Comp.	28	26	25	20
Nota: * = BYK-346 (de BYK) añadido para una buena nivelación				

Tabla 4

Muestra	MFFT [°C]	MFFT [°C] [1 % Agisyn 28361	MFFT [°C] [2 % Agisyn 28361	MFFT [°C] [3 % Agisyn 28361	MFFT [°C] [5 % Agisyn 28361	MFFT [°C] [7 % Agisyn 28361
Ej. 1	17	16	9	5		
Ej. A Comp.	43	43	37	33	22	19
Ej. 2	7	5				
Ej. B Comp.	28	30*		26*	19*	16**
Nota: * = BYK-346 (de BYK) añadido para una buena nivelación						

Los aglutinantes curables por radiación preparados en los Ejemplos 1-9 y los Ejemplos A-E Comparativos se formularon con 2% de Irgacure 500 (en relación con la dispersión), disponible en BASF. En caso necesario, se añadió BYK-346 para mejorar la humectación del sustrato. Las composiciones formuladas (véase la Tabla 5 para las cantidades de Dowanol DPM) se fundieron en una tabla de prueba Leneta utilizando una barra de alambre con un espesor de película húmeda de 125 micrómetros. El coalescente se añadió a la dispersión en una cantidad tal que pudiera formarse una película continua sin defectos en las condiciones de temperatura aplicadas para poder determinar las resistencias a las manchas del recubrimiento curado. A continuación, las películas fundidas se dejaron secar a temperatura ambiente durante 10 minutos, seguidos de 20 minutos a 50 °C. A continuación, las películas se curaron mediante radiación UV utilizando una lámpara de mercurio [500mJ/cm^2, 80 W].

Los paneles se almacenaron durante 4-6 horas a temperatura ambiente antes de envejecer durante 16 horas a 50 °C en un horno con flujo de aire (=1,2 m/s). Los recubrimientos se dejaron enfriar a temperatura ambiente durante 1 hora. A continuación, se evaluó la resistencia a las manchas de las tarjetas recubiertas frente a las siguientes manchas: amoníaco, agua, vino tinto, etanol (48 %), café, té y mostaza. En todos los casos, se colocó una mancha (1 cm^2) de la tinción respectiva sobre el recubrimiento y se cubrió con un trozo de papel de filtro y un vidrio de reloj. Después de los periodos de prueba, la mancha se limpió suavemente con un pañuelo y se evaluó la integridad de la película. Esto se calificó entre 0 y 5, donde:

Calidad 5 - No hay cambios; el área de prueba es indistinguible del área circundante adyacente.

Calidad 4 - Cambio menor; el área de prueba se distingue del área circundante adyacente, sólo cuando la fuente de luz se refleja en la superficie de prueba y se refleja hacia el ojo del observador, por ejemplo, decoloración, cambio de brillo y color. No hay cambios en la estructura de la superficie, por ejemplo, hinchazón, levantamiento de la fibra, agrietamiento, ampollas.

Calidad 3 - Cambio moderado; la zona de la prueba se distingue de la zona adyacente, visible en varias direcciones de visión, por ejemplo, decoloración, cambio de brillo y color. No hay cambios en la estructura de la superficie, por ejemplo, hinchazón, levantamiento de las fibras, agrietamiento, ampollas.

Calidad 2 - Cambio significativo; el área de prueba se distingue claramente del área circundante adyacente, visible en varias direcciones de visión, por ejemplo, decoloración, cambio de brillo y color.

Calidad 1 - Cambio fuerte; el área de prueba se distingue claramente del área circundante adyacente, visible en varias direcciones de visión, por ejemplo, decoloración, cambio de brillo y color, y/o el material de la superficie se ha eliminado total o parcialmente.

Las resistencias a las manchas de los recubrimientos de los Ejemplos frente a los Ejemplos Comparativos demuestran claramente que con una cantidad baja de coalescente se puede lograr un nivel suficiente y mayormente similar de resistencias a las manchas. La reducción de la cantidad de Dowanol DPM del ejemplo comparativo A-E dio como resultado que no se pudiera obtener una película continua libre de defectos y, por lo tanto, la resistencia a las manchas del recubrimiento era muy pobre.

Tabla 5 Formulación y resistencia a las manchas resultantes

		Ej.1	Comp. A	Ej. 2	Comp. B	Ej. 3	Ej. 4	Ej.5
WFT	µm	125	125	125	125	125	125	125
Dispersión	g	30	30	30	30	30	30	30
Irq 500	g	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Agua	g	0	2	3	3	0	0	0
Dowanol DPM	g	0,3	1,5	0,3	0,6	0	1,2	0
BYK 346	g	0	0	0,06	0,08	0	0	0
Formulación del contenido de sólidos	%	30	30	30	30	35	33	29
Manchas								
Amoníaco	2 min	5	5	5	5	5	5	5
Etanol 48 %	1 h	5	5	5	5	5	5	5
Vino tinto	6 h	4	4	3	4	5	5	5
Mostaza	6 h	1	3	1	2	3	3	3
Café	1 h	5	5	5	5	5	5	5
Café	16 h	4	4	3	3	5	3-abr	3-abr
Agua	16 h	5	5	5	5	5	5	5
Agua	24 h	5	5	5	5	5	5	5
Té	16 h	5	5	5	5	5	5	5

Tabla 5 continuación

		Ej.6	Ej.7	Ej.8	Ej.9	Comp. C	Comp. D	Comp. E
WFT	µm	125	125	125	125	125	125	125
Dispersión	9	30	30	30	30	30	30	30
Irq 500	g	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Agua	g	0	4	0	0	0	0	0
Dowanol DPM	g	0,6	1,2	1,5	2,7	3	2,1	2,1

(continuación)

		Ej.1	Comp. A	Ej. 2	Comp. B	Ej. 3	Ej. 4	Ej.5
BYK 346	9	0	0,08	0	0,2	0,2	0,16	0,04
Formulación del contenido de sólidos	%	30	31	31	30	31	31	32
Manchas								
Amoníaco	2 min	5	5	5	5	5	5	5
Etanol 48%	1 h	5	5	5	5	5	5	5
Vino tinto	6 h	5	5	5	5	5	5	5
Mostaza	6 h	2	4	4	5	5	3	2
Café	1 h	5	5	5	5	5	5	5
Café	16 h	3	5	3-abr	5	5	4	3
Agua	16 h	5	5	5	5	5	5	5
Agua	24 h	5	5	5	5	5	5	5
Té	16 h	5	5	5	5	5	5	5

Los resultados mostrados en la Tabla 2 y 5 muestran que el uso de H12MDI en combinación con HDI da lugar a que se pueda obtener una MFFT comparable a cuando se utiliza IPDI (es decir, 44 °C frente a 46 °C, véase la Tabla 3, Ej. 9 y Ej. D Comp.), mientras que las resistencias a las manchas (amoníaco, etanol, vino tinto, agua y té) de un recubrimiento obtenido con una composición que comprende un poliuretano con H12MDI y HDI como bloques de construcción en comparación con un recubrimiento obtenido con una composición que comprende un poliuretano con IPDI como bloque de construcción están al mismo nivel y las resistencias contra la mostaza y la exposición prolongada al café (16h) son incluso mejoradas (véase la Tabla 5, Ej. 9 y Ej. D Comp.).

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa de recubrimiento curable por radiación que comprende un poliuretano A que comprende como bloques de construcción al menos:

(a) un poliisocianato(s) que contenga(n) al menos dos grupos cíclicos,
(b) un diisocianato(s) alifático(s) no cíclico(s) en el que el grupo alifático no cíclico que conecta los dos grupos isocianato tiene de 4 a 36 átomos de carbono, y
(c) un componente(s) que contenga(n) grupo(s) reactivo(s) al isocianato,

en la que la cantidad sumada de (a) y (b) es de 10 a 60 % en peso, en relación con la cantidad total en peso de los componentes utilizados para preparar el poliuretano A; y en la que la relación en peso entre (a) y (b) está en el intervalo de 75:25 a 95:5; y la composición comprende además opcionalmente diluyente curable por radiación; en la que la concentración de enlace etilénicamente insaturado de la composición de recubrimiento está en el intervalo de 0,5 a 6 miliequivalentes por g de poliuretano A y diluyente curable por radiación.

2. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación en peso de (a) a (b) es de 75:25 a 90:10.

3. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (a) es un poliisocianato(s) que contiene(n) al menos dos grupos cicloalifáticos.

4. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (a) es H12MDI (número CAS 5124-30-1).

5. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (b) es un diisocianato(s) alifático(s) no cíclico(s) C4-C9, preferentemente diisocianato(s) C4-C8.

6. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (b) es 1,6-diisocianatohexano (número CAS 822-06-0)).

7. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la concentración de enlaces etilénicamente insaturados de la composición de recubrimiento se introduce en la composición de recubrimiento por la presencia de grupos (met)acriloílicos en el poliuretano (A) y/o por la presencia de diluyente curable por radiación.

8. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la preparación del poliuretano A se efectúa utilizando componente(s) reactivo(s) al isocianato que contiene(n) al menos un grupo (met)acriloilo por molécula (componente (c)(ii)).

9. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (c) incluye

(c)(i) componente(s) reactivo(s) al isocianato que contenga(n) grupos dispersores de agua iónicos y/o potencialmente iónicos en una cantidad de 1 a 15 % en peso, preferentemente de 3 a 12 % en peso y aún más preferentemente de 4 a 10 % en peso, en relación con la cantidad total en peso de los componentes utilizados para preparar el poliuretano A, y
(c)(ii) componente(s) reactivo(s) al isocianato que contenga(n) al menos un grupo (met)acriloilo por molécula en una cantidad de 5 a 70 % en peso, preferentemente de 10 a 50 % en peso y aún más preferentemente de 15 a 35 % en peso, en relación con la cantidad total en peso de los componentes utilizados para preparar el poliuretano A, y
(c)iii) componente(s) reactivo(s) al isocianato distinto(s) de (c)(i) y (c)(ii) en una cantidad de 0 a 40 % en peso, preferentemente de 5 a 35 % en peso y aún más preferentemente de 10 a 30 % en peso, en relación con la cantidad total en peso de los componentes utilizados para preparar el poliuretano A.

10. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de componente(s) (c) en relación con la cantidad en peso total de los componentes usados para preparar el poliuretano A es preferentemente de 40 a 90 % en peso, más preferentemente de 45 a 80 % en peso e incluso más preferentemente de 50 a 75 % en peso.

11. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el poliuretano A se prepara preparando un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato neutralizado que se dispersa en agua y cuyo prepolímero disperso se extiende posteriormente en cadena con un compuesto extensor de cadena seleccionado del grupo que consiste en hidrazina, una(s) diamina(s) primaria(s), una(s) diamina(s) secundaria(s), un compuesto(s) que contiene(n) un grupo amino primario y un grupo amino secundario, y cualquier

mezcla de los mismos.

12. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el valor ácido del poliuretano A está en el intervalo de 4 a 60 mg KOH/g de poliuretano A.

13. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de recubrimiento tiene una temperatura mínima de formación de película menor que 35 °C en ausencia sustancial de coalescente.

14. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de recubrimiento tiene una temperatura mínima de formación de película menor que 35 °C en ausencia sustancial de diluyente curable por radiación.

15. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en la que la composición de recubrimiento contiene menos de 40 % en peso de diluyente curable por radiación, preferentemente menos de30 % en peso de diluyente curable por radiación, más preferentemente menos de 20 % en peso de diluyente curable por radiación, más preferentemente menos de 10 % en peso de diluyente curable por radiación, preferentemente menos de 5 % en peso de diluyente curable por radiación, más preferentemente menos de 3 % en peso de diluyente curable por radiación, más preferentemente menos de 1 % en peso de diluyente curable por radiación, en relación con el peso total de la composición de recubrimiento.

16. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de 1-metil-2-pirrolidinona en la composición acuosa de recubrimiento es menor que 3 % en peso del contenido de sólidos de la composición de recubrimiento, preferentemente menor que 1 % en peso, más preferentemente menor que 0,5 % en peso e incluso más preferentemente es 0 % en peso.

17. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de recubrimiento contiene estaño en una cantidad de como máximo 2 ppm.

18. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de recubrimiento contiene preferentemente aminas terciarias en una cantidad de como máximo 1,5 % en peso.

19. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el poliuretano A está presente en la composición acuosa de recubrimiento en una cantidad de 20 a 55 % en peso (en relación con el peso total de la composición acuosa de recubrimiento).

20. La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición acuosa de recubrimiento comprende un fotoiniciador.

21. Un procedimiento para preparar una composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende los siguientes pasos

I. Preparar un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato haciendo reaccionar al menos los componentes (a), (b), (c):

(a) un poliisocianato(s) que contenga(n) al menos dos grupos cíclicos,
(b) un diisocianato(s) alifático(s) no cíclico(s) en el que el grupo alifático no cíclico que conecta los dos grupos isocianato tiene de 4 a 36 átomos de carbono, y
(c) un componente o componentes que contengan al menos un grupo reactivo al isocianato que comprenda

(c)i) componente(s) reactivo(s) al isocianato que contenga(n) grupos iónicos y/o potencialmente iónicos dispersantes del agua, y/o
(c) (ii) componente(s) reactivo(s) al isocianato que contenga(n) al menos un grupo (met)acriloilo por molécula, y/o
(c)iii) componente(s) reactivo(s) al isocianato no comprendido(s) en (c)i) y (c)ii);

en el que la cantidad sumada de (a) y (b) es del 10 al 60 % en peso, en relación con la cantidad total en peso de los componentes utilizados para preparar el poliuretano A; y
en el que la relación de peso entre (a) y (b) está en el intervalo de 75:25 a 95:5;
en el que preferentemente se añade diluyente en el paso I;

II. mezclar el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato con una fase acuosa que comprenda un agente neutralizador y opcionalmente un compuesto que extienda la cadena, o bien neutralizar el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato añadiendo un agente neutralizador al prepolímero

de poliuretano con terminación de isocianato y posteriormente (i) añadir el prepolímero de poliuretano neutralizado con terminación de isocianato a agua que comprenda opcionalmente otro compuesto extensor de cadena o (ii) añadir agua que comprenda opcionalmente otro compuesto extensor de cadena al prepolímero de poliuretano neutralizado con terminación de isocianato; y

en el que el procedimiento comprende alimentar el reactor, al comienzo de la reacción para preparar el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato, ya sea (A) los componentes (a) y (b) y al menos uno de los componentes (c)(i), (c(ii) y (c)(iii), o ya sea (B) el componente (a) y al menos dos de los componentes (b), (c)(i), (c(ii) y (c)(iii) o ya sea (C) el componente (b) y al menos dos de los componentes (a), (c)(i), (c(ii) y (c)(iii); y

en el que la preparación del poliuretano A se efectúa en presencia de < 3 % en peso de 1-metil-2-pirrolidona en peso del poliuretano A.

22. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, en el que la relación de peso entre (a) y (b) está en el intervalo de 75:25 a 90:10.

23. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21 o 22, en el que la prolongación de la cadena del prepolímero de poliuretano terminado en isocianato se realiza con hidracina, una diamina(s) primaria(s), una diamina(s) secundaria(s), un compuesto(s) que contiene(n) un grupo amino primario y un grupo amino secundario, y cualquier mezcla de los mismos.

24. Un sustrato que tiene un recubrimiento obtenido mediante (i) la aplicación de una composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 u obtenida con el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23 a un sustrato y (ii) el secado físico y el curado por radiación (preferentemente radiación UV) de la composición acuosa de recubrimiento para obtener un recubrimiento.

25. Un sustrato de acuerdo con la reivindicación 24, en el que el sustrato se selecciona del grupo que consiste en madera, metal, plástico, linóleo, hormigón, vidrio, película de embalaje y cualquier combinación de los mismos.

26. Un sustrato de acuerdo con la reivindicación 24, en el que el sustrato se selecciona del grupo que consiste en madera, PVC, linóleo y cualquier combinación de los mismos.

27. Un procedimiento para recubrir un sustrato seleccionado del grupo que consiste en madera, metal, plástico, linóleo, hormigón, vidrio, película de embalaje y cualquier combinación de los mismos; donde el método comprende

(i) aplicar al sustrato una composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 u obtenida con el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23; y

(ii) secar físicamente y curar por radiación (preferentemente radiación UV) de la composición acuosa de recubrimiento para obtener un recubrimiento.

28. Una formulación de tinta de impresión digital que comprende la composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 o que se obtiene con el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21 o 23.

29. Una formulación de tinta de impresión digital de acuerdo con la reivindicación 28, en la que la formulación de tinta de impresión digital es una formulación de impresión por chorro de tinta.