



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 314 645**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/08** (2006.01)  
**C08G 18/63** (2006.01)  
**C08G 18/79** (2006.01)  
**C09D 175/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05733273 .6**  
96 Fecha de presentación : **31.03.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1751201**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.02.2007**

54 Título: **Oligómero apropiado para composiciones de recubrimiento para sustratos de madera.**

30 Prioridad: **01.04.2004 US 815519**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2009**

73 Titular/es: **PPG Industries Ohio, Inc.**  
**3800 West 143rd Street**  
**Cleveland, Ohio 44111, US**

72 Inventor/es: **Ziegler, Michael J.;**  
**Dean, Roy E. y**  
**Wilt, Truman F.**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 314 645 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**

Oligómero apropiado para composiciones de recubrimiento para sustratos de madera.

**5 Campo de la invención**

La presente invención está dirigida a oligómeros que pueden usarse de manera ventajosa en composiciones de recubrimiento adecuadas para aplicación a sustratos, tales como sustratos de madera. La invención se refiere también a composiciones, tales como composiciones de recubrimiento, que pueden ser curadas mediante curado de radicales libres.

**Antecedentes de la invención**

Existe un cierto número de consideraciones referentes a recubrimientos para sustratos de madera, tales como armarios, muebles, y similares. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento deberían ser curables sin la necesidad de aplicar excesivo calor; los sustratos de madera no pueden ser sometidos a las altas temperaturas que pueden usarse para curar recubrimientos sobre, por ejemplo, sustratos metálicos. Además es deseable que los recubrimientos ofrezcan suficiente resistencia a manchas y rayas, mientras muestran al mismo tiempo un aspecto estéticamente agradable. Finalmente, como la mayoría de los recubrimientos, las consideraciones ambientales son igualmente importantes. De acuerdo con ello, son de desear recubrimientos mejorados que tengan en cuenta todas estas consideraciones.

**Sumario de la invención**

La presente invención está dirigida a oligómeros que comprenden una parte polioliol, la cual comprende un polioliol modificado con un ácido graso, y una parte curable de radical libre. Los oligómeros de la presente invención están substancialmente libres de cualquier enlace éster formado a partir de la reacción de una parte polioliol con un compuesto conteniendo más de un grupo funcional. La presente invención está dirigida igualmente a composiciones que comprenden dichos oligómeros y a sustratos recubiertos con composiciones que comprenden dichos oligómeros.

Los recubrimientos de la presente invención pueden usarse de manera ventajosa sobre, por ejemplo, sustratos de madera, tales como armarios, muebles, y similares. Las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden curarse sin la aplicación de excesivo calor. Además, los recubrimientos de la presente invención pueden ofrecer resistencia favorable a manchas y rayas, rigidez, resistencia a disolventes, adherencia, y/o aspecto con relación, por ejemplo, a ciertos recubrimientos de vinil éter/poliéster insaturado.

Para los fines de la descripción detallada siguiente, debe darse por entendido que la invención puede asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto cuando específicamente se exprese lo contrario. Más aún, salvo en cualquier ejemplo de operación, o en donde se indique lo contrario, todos los números que expresen, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la memoria descriptiva y reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". De acuerdo con ello, salvo que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la memoria descriptiva siguiente y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas a obtener por la presente invención. Finalmente, y no como un intento para limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debería al menos considerarse a la vista del número de dígitos significativos referidos y por la aplicación de técnicas de redondeo ordinarias.

Aún cuando los intervalos numéricos y parámetros que establecen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos están referidos de la manera más precisa posible. No obstante, cualquier valor numérico, contiene de manera inherente ciertos errores que resultante necesariamente de la variación típica encontrada en sus mediciones de ensayo respectivas.

Igualmente, debería darse por entendido que todo intervalo numérico aquí citado se da por supuesto que incluye todos los sub-intervalos subsumidos aquí. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" se da por supuesto que incluye todos los sub-intervalos entre (e incluidos) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, conteniendo un valor mínimo igual, o superior, a 1 y un valor máximo igual, o menor, de 10.

**Descripción detallada de la invención**

La presente invención está dirigida a oligómeros que comprenden una parte polioliol, la cual comprende un polioliol modificado con un ácido graso, y una parte curable de radical libre, en la que los oligómeros están substancialmente libres de cualquier enlace éster formado a partir de la reacción de una parte polioliol con un compuesto conteniendo más de un grupo funcional. La presente invención está dirigida igualmente a composiciones que comprenden dichos oligómeros y al recubrimiento de sustratos con composiciones que comprenden dichos oligómeros. Las composiciones de la presente invención se usan frecuentemente en forma líquida.

Tal como se usa aquí, la frase "substancialmente libre de cualquier enlace éster formado a partir de la reacción de una parte polioliol con un componente conteniendo más de un grupo funcional", significa que los oligómeros de la presente invención han reaccionado a partir de la parte polioliol y la porción curable de radical libre, al margen de la

presencia de cualquier componente con más de un grupo funcional que reaccione con la parte polioliol para introducir un enlace éster sobre el oligómero, tal como, por ejemplo, un ácido polibásico o un éster del mismo, tal como, por ejemplo, malonato de dietilo. Debe resaltarse que la presencia de un componente de este tipo para reaccionar con la parte polioliol daría como resultado resinas alquídicas de peso molecular más alto. Debido a la ausencia de un componente de este tipo para producir polimerización, los oligómeros de la presente invención pueden, de acuerdo con ello, ser moléculas de tamaño y peso molecular relativamente limitado. La monofuncionalidad del ácido graso insaturado y la parte curable de radical libre previene la polimerización, limitando, de esta forma, el tamaño y peso de los oligómeros de la presente invención.

La parte polioliol de los oligómeros de la presente invención comprende un alcohol polifuncional, es decir, un polioliol. Los polioliol adecuados incluyen, sin limitación, alcoholes polihídricos que tienen 3 hasta 6 grupos hidroxilo por molécula o, en ciertas realizaciones de la presente invención, 3 a 4 grupos hidroxilo por molécula. Los alcoholes trihídricos adecuados incluyen, sin limitación, glicerina, isocianurato de trihidroxietilo, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano y 1,2,6-hexanotriol. Los alcoholes tetrahídricos incluyen, sin limitación, eritritol, pentaeritritol y alfa-metilglucósido. Los alcoholes pentahídricos y hexahídricos adecuados incluyen, sin limitación, tetrametilolciclohexanol, dipentaeritritol, manitol y sorbitol; alcoholes polialfílicos; y aductos de oxialquileno, tal como polietileno glicoles, tal como dietileno glicol y trietileno glicol.

En los oligómeros de la presente invención, la parte polioliol comprende un polioliol modificado con un ácido graso. Tal como se usa aquí, por modificación del polioliol con un ácido graso, tal como un ácido graso insaturado, se refiere a la reacción de al menos uno de los grupos funcionales hidroxilo del polioliol con el único grupo carboxi de un ácido graso. Esta reacción da como resultado un compuesto éster-funcional, al cual se hace referencia aquí de manera genérica como la “parte polioliol” de los presentes oligómeros.

Los ejemplos de ácidos grasos adecuados para uso en la presente invención incluyen los obtenidos de aceites mediante procedimientos conocidos, incluyendo, sin limitación, ácidos grasos que tiene 4 hasta 22 átomos de carbono y caracterizados por un grupo carboxi terminal, tal como, por ejemplo, ácido octanoico, ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido hexadecanoico, ácido octadecanoico, ácido cis-9-octadecenoico, ácido 12-hidroxi-cis-9-octadecenoico, ácido cis-9,cis-12-octadecadienoico, ácido cis-9,cis-12,cis-15-octadecatrienoico, ácido cis-9,trans-11,trans-13-octadecatrienoico, ácido 5,8,11,14-docosatetraenoico y ácido cis-13-docosanoico.

Los aceites adecuados a partir de los cuales se obtienen los ácidos grasos adecuados para uso en los oligómeros de la presente invención, incluyen, sin limitación, aceites seleccionados a partir de uno o más aceites secantes, uno o más aceites semi-secantes, uno o más aceites no secantes, y mezclas de los mismos. Cuando se usan uno o más aceites secantes, uno o más aceites semi-secantes o mezclas de aceites secantes y semi-secantes, los oligómeros serán capaces de desarrollar un curado oxidativo. De manera similar, si se usa una mezcla de al menos uno de los aceites secantes o de los aceites semi-secantes con un aceite no secante, siendo predominantemente la mezcla secante y/o semi-secante, los oligómeros también desarrollarán curado oxidativo. Por “predominantemente secante” y/o “semi-secante” se entiende que al menos aproximadamente 45 por ciento de los aceites usados son secantes y/o semi-secantes. Tanto los aceites secantes como semi-secantes contienen dobles enlaces carbono-carbono que son capaces de desarrollar la reticulación oxidativa, en tanto que los aceites no secantes o bien no contienen dichos enlaces o bien no contienen un número suficiente de dichos enlaces como para efectuar el curado. Los ejemplos de aceites secantes y semi-secantes incluyen, sin limitación, aceite de ricino, aceite de ricino deshidratado, aceite de semilla de algodón, aceite de pescado, aceite de semilla de lino, aceite de menhaden (*Brevoortia tyrannus*), aceite de oiticica (*Licania rigida*), aceite pepita de palma, aceite de perilla (*Perilla gen.*), aceite de azafrán, aceite de sardina, aceite de soja, aceite de sebo, y aceite de tung (*Aleurites fordii*). Los ejemplos de aceites no secantes incluyen, sin limitación, ácido valérico, ácido heptanoico, ácido 2-etil hexanoico, ácido pelargónico, ácido isononanoico, ácido láurico, ácido graso de aceite de coco, ácido esteárico y ácidos grasos ramificados conteniendo 18 átomos de carbono. En ciertas realizaciones de la presente invención, el aceite o ácido graso usado tiene un índice de yodo superior a 100. El “índice de yodo” se refiere a la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono y se mide mediante valoración del yodo.

Los oligómeros de la presente invención comprenden además una parte curable de radical libre. Tal como se usa aquí, la “parte curable de radical libre” se refiere a una parte que puede curarse o bien mediante curado catiónico o bien mediante curado de radical libre. En particular, los oligómeros de la presente invención se forman mediante la reacción de la parte polioliol con la parte curable de radical libre. Para efectuar esta reacción, pueden usarse uno o más compuestos que unan la parte de curado de radical libre. Puede usarse cualquier medio para la unión de estas partes. Por ejemplo, pueden usarse compuestos que contienen funcionalidad que reaccionará directamente con el grupo(s) hidroxilo del polioliol cuando dichos compuestos contienen igualmente una parte de curado de radical libre. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen, sin limitación, materiales isocianato-funcionales, ácido (met)acrílico, ésteres de ácido (met)acrílico con partes curables de radical libre.

De acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención, se hace reaccionar un compuesto etilénicamente insaturado isocianato-funcional con la parte polioliol para formar un compuesto uretano modificado no gelificado que tiene grupos polimerizables colgantes. Los oligómeros de la presente invención que tienen enlaces uretano pueden proporcionar propiedades con rendimiento mejorado a composiciones, tales como composiciones de recubrimiento, particularmente en las áreas de rigidez y adherencia. Los isocianatos adecuados son cualquier isocianato conocido que, cuando reacciona con el polioliol que contiene hidroxilo, forma un compuesto uretano modificado no gelificado que tiene insaturación etilénica polimerizable colgante. Por ejemplo, pueden usarse tanto compuestos etilénicamente insa-

## ES 2 314 645 T3

turados isocianato-funcionales libres de uretano como compuestos etilénicamente insaturados isocianato-funcionales que tienen uno o más grupos uretano, para formar un compuesto uretano modificado no gelificado que tiene grupos polimerizables colgantes.

5 Los ejemplos de compuestos curables de radical libre, isocianato-funcionales libres de uretano adecuados para uso en la formación de los oligómeros de la presente invención son (met)acrilatos de isocianatoalquilo, incluyendo, sin limitación, acrilato de isocianatoetilo, acrilato de isocianatopropilo, acrilato de isocianatobutilo, metacrilato de isocianatoetilo, metacrilato de isocianatopropilo y metacrilato de isocianatobutilo; crotonatos de isocianatoalquilo incluyendo, sin limitación, crotonato de isocianatobutilo; y monómeros monoalquénil aromáticos isocianato-funcionales, 10 incluyendo, sin limitación, isocianato de alfa.metilestireno-*meta*-isopropilo e isocianato de alfa-metilestireno-*para*-isopropilo. Tal como se usa aquí, (met)acrilato y términos similares de los mismos se usan de manera convencional en la técnica para referirse tanto a acrilato como metacrilato.

15 Los compuestos etilénicamente insaturados isocianato-funcionales que tienen uno o más grupos uretano pueden prepararse mediante la reacción de isocianatos, tales como diisocianatos, con partes etilénicamente insaturadas en cantidades molares apropiadas para proporcionar una predominancia de compuestos etilénicamente insaturados mono-isocianato-funcionales. Los ejemplos de partes etilénicamente insaturadas incluyen alcoholes etilénicamente insaturados, tales como alcoholes monohídricos acrílico-funcionales, incluyendo sin limitación, (met)acrilatos, particularmente acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato 20 de hidroxipropilo y metacrilato de hidroxibutilo; crotonatos de hidroxialquilo tal como crotonato de hidroxibutilo; y alil éteres de alcoholes polihídricos tales como trimetilolpropano dialil éter, etileno glicol monoalil éter y pentaeritritol trialil éter. Otras partes etilénicamente insaturadas incluyen compuestos "ricos en electrones", por ejemplo, vinil éteres, tales como hidroxialquilvinil éteres, tales como hidroxibutil e hidroxipropil-vinil éteres; y estireno. Los compuestos "ricos en electrones" son compuestos con dobles enlaces carbono-carbono ricos en electrones; un doble 25 enlace carbono-carbono rico en electrones es uno que está directamente adyacente a uno o más grupos donantes de electrones, tal como átomos de oxígeno procedentes de grupos éter o éster, y anillos aromáticos.

Los isocianatos adecuados para la formación de compuestos etilénicamente insaturados isocianato-funcionales que tienen uno o más grupos uretano incluyen, sin limitación, cualquier di- o poliisocianato conocido que, cuando reacciona 30 con la parte o partes etilénicamente insaturadas, forma compuestos etilénicamente insaturados isocianato-funcionales que tienen una predominancia de funcionalidad monoisocianato; por "predominancia" se entiende al menos el 50 por ciento en moles en base al número total de grupos funcionales isocianato. De acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención, dichos compuestos etilénicamente insaturados isocianato-funcionales tienen una funcionalidad monoisocianato de al menos aproximadamente 70 por ciento en moles en base al número total de grupos funcionales 35 isocianato.

Los ejemplos de isocianatos que forman un compuesto etilénicamente insaturado isocianato-funcional que tiene una predominancia de funcionalidad monoisocianato incluyen, sin limitación, poliisocianatos y diisocianatos conocidos en la técnica tales como diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 1,6-hexametileno y diisocianato de 3,5-tolueno. Los di- y poliisocianatos adecuados que tienen reactividad diferente causada, por ejemplo, por impedimento 40 estérico, incluyen, por ejemplo, diisocianato de 2,4-tolueno; las mezclas de diisocianatos de tolueno que tiene una mayoría de las especies que tienen actividad diferente, tal como 80 por ciento de diisocianato de 2,4-tolueno y 20 por ciento de diisocianato de 2,6-tolueno en peso son igualmente adecuadas tal como lo es el diisocianato de isoforona. Otros poliisocianatos adecuados para uso en la presente invención incluyen, sin limitación, diisocianatos, tales como diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 1,3-xilileno, diisocianato de 1,4-xilileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de *m*-fenileno, diisocianato de *p*-fenileno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 3,3'-dimetilfenileno, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 1,6-hexano, diisocianato de isoforona, bis(4-ciclohexil)isocianato de metileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, fumarato de bis(2-isocianato-etilo), diisocianato de 6-isopropil-1,3-fenilo, diisocianato de 4-difenilpropano, diisocianato de lisina, diisocianato de difenilmetano hidrogenado, diisocianato de xilileno hidrogenado, diisocianato de tetrametilxilileno, y 2,5(ó 6)-bis(isocianatometil)-biciclo[2.2.1]heptano. Estos compuestos diisocianato pueden usarse 50 o bien solos o bien en combinación.

La preparación de los compuestos etilénicamente insaturados isocianato-funcionales que tienen uno o más grupos uretano puede llevarse a cabo por cualquier medio conocido en la técnica. La temperatura a la cual la reacción tiene lugar depende de los reactantes específicos. La reacción de diisocianato de tolueno y (met)acrilato de hidroxietilo, por ejemplo, tiene lugar, generalmente, desde 0°C hasta 120°C, tal como desde 20°C hasta 90°C, o al menos aproximadamente 25°C. La relación de equivalentes de alcohol a equivalentes de isocianato está frecuentemente entre 0,8:2,0 y 1,2:2,0. 55

60 La parte polioliol y el compuesto etilénicamente insaturado isocianato-funcional reaccionan conjuntamente por lo común por debajo de 100°C. Frecuentemente, la reacción se lleva a cabo a aproximadamente 65°C, y opcionalmente en la presencia de un inhibidor y opcionalmente en la presencia de un catalizador. El inhibidor, tal como 2,6-diterciariobutil-*p*-cresol (comercialmente disponible de Shell Oil Co., como IONOL), puede agregarse para retardar o 65 prevenir la polimerización por adición. El catalizador se usa para promover la velocidad de reacción. Un ejemplo del catalizador es dilaurato de dibutilestano.

Igualmente, un compuesto etilénicamente insaturado puede estar unido a la parte poliol mediante esterificación directa de un ácido etilénicamente insaturado, tal como ácido acrílico, a la parte poliol. La reacción debería llevarse a cabo por encima de los 100°C, con eliminación del agua de la esterificación y opcionalmente en la presencia de un inhibidor y/o catalizador. El inhibidor, tal como 2,6-diterciariobutil-*p*-cresol (comercialmente disponible de Shell Oil Co., como IONOL), puede agregarse para retardar o prevenir la polimerización por adición, en tanto que el catalizador, tal como ácido butil estannoico, puede agregarse para promover la velocidad de reacción.

Es de tener en cuenta en base a la descripción anterior, que los oligómeros de la presente invención pueden prepararse mediante la reacción de la parte poliol con la parte curable de radical libre, al margen de la presencia de cualquier componente con más de un grupo funcional que reaccione con la parte poliol para introducir un enlace éster sobre el oligómero. De acuerdo con ello, los oligómeros de la presente invención están substancialmente libres de un componente de este tipo y comprenden una parte poliol, que comprende un poliol modificado con un ácido graso insaturado, y una parte curable de radical libre. No obstante, deberá tenerse en cuenta igualmente, que no todos los compuestos producidos mediante los presentes procedimientos tendrán una parte curable de radical libre unida ellos. De hecho, lo más seguramente existirán algunos compuestos a los cuales no esté unida la parte curable de radical libre. Además, de manera similar deberá tenerse en cuenta que no todos los compuestos producidos tal como se describe aquí tendrán una parte ácido graso unida a ellos. De hecho, lo más seguramente existirán algunos compuestos a los cuales no esté unida una parte de ácido graso. En cualquier caso, los presentes procedimientos producirán al menos alguno, o incluso una mayoría, de los oligómeros de la presente invención.

De acuerdo con ello, la presente invención está igualmente dirigida a composiciones que comprenden los oligómeros de la presente invención. Por ejemplo, de acuerdo con ciertas realizaciones particulares de la presente invención, tales como cuando la parte curable de radical libre del oligómero comprende el producto de reacción de un isocianato con una parte etilénicamente insaturada, la composición puede comprender una minoría de compuestos no-isocianato-funcionales y/o compuestos poliisocianato-funcionales, además de la predominancia de los compuestos etilénicamente insaturados mono-isocianato-funcionales mencionados anteriormente. De acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención, las composiciones que comprenden una mezcla de dichos compuestos pueden tener un Mw de desde 500 hasta 10.000, tal como 2.000 hasta 5.000, un Mn de desde 500 hasta 5.000, tal como 1.500 hasta 3.000, y un Mw/Mn de desde 1,0 hasta 2,0, tal como 1,1 hasta 1,5. "Mw" se refiere al peso molecular promedio en peso determinado mediante cromatografía de exclusión por reducción de tamaño con relación a patrones de poliestireno lineal. "Mn" es el peso molecular promedio en número determinado mediante cromatografía de exclusión por reducción de tamaño con relación a patrones de poliestireno lineal.

Además, de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención, dichas composiciones pueden tener una Tg de -50°C hasta 20°C, tal como -30°C hasta 0°C.

En ciertas realizaciones de la presente invención, las partes curables de radicales libres pendientes contienen grupos etilénicamente insaturados que están unidos al poliol a través de enlaces uretano. Deberá darse por entendido además que algunas de las partes curables de radicales libres, tales como las obtenidas de vinil éter, podrían como alternativa curarse mediante curado catiónico. El que realmente se use el curado de radical libre o el curado catiónico con estas partes depende, frecuentemente, del iniciador usado en las composiciones de la presente invención, tal como se describe más adelante.

La presente invención está dirigida igualmente a composiciones, tales como composiciones de recubrimiento, que comprenden uno o más de los oligómeros descritos anteriormente y un iniciador. El iniciador se selecciona en base al tipo de parte o partes curables de radical libre que se incorporan sobre el oligómero(s); en todos los casos, puede usarse un iniciador de curado de radical libre para curar las partes de radical libre y en algunas realizaciones puede usarse como alternativa un iniciador de curado catiónico. Si el curado de radical libre es el mecanismo de curado apropiado o deseado, en ese caso, se usa un iniciador de radical libre. Los expertos en la técnica comprenderán que el curado de radical libre incluye las etapas de iniciación, propagación, transferencia de cadena y terminación. El curado puede iniciarse mediante el uso de luz actínica, haz de electrones o calor, dependiendo de las exigencias de la aplicación; los iniciadores adecuados pueden seleccionarse en base al curado de radical libre particular deseado y apropiado para la parte o partes de curación de radical libre incluidas en el oligómero(s). Cuando se desea el curado por radiación, las presentes composiciones pueden comprender al menos un fotoiniciador. Pueden usarse fotoiniciadores de radicales libres convencionales, incluyendo por sin limitarse a ellos, benzofenonas, derivados de acetofenona, tales como alfa-hidroxiálquilfenilcetonas, benzoinas tales como benzoina alquil éteres y bencil cetales, óxidos de monoacilfosfina, y óxidos de bisacilfosfina. Los iniciadores de radicales libres se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo, de Ciba Specialties Chemicals Corporation en sus líneas DURACURE e IRGACURE; los IRGACURE 184, IRGACURE 651, e IRGACURE 1173 son particularmente adecuados.

Si se desea un curado catiónico, para aquellos compuestos que tienen una parte curable de radical libre capaz de llevar a cabo el curado catiónico, se usa un iniciador de curado catiónico. Los ejemplos de iniciadores catiónicos son sales de triaril sulfonio y sales de diarylodonio que tienen aniones no nucleófilos tales como hexafluorofosfato, hexafluoroantimoniato, tetrafluoroborato y hexafluoroarseniato.

En ciertas realizaciones de la presente invención, tales como cuando las presentes composiciones producirán tanto el curado de radical libre como el curado oxidativo, puede agregarse igualmente un iniciador de polimerización térmica. Los ejemplos incluyen peróxidos, tal como peróxido de benzoilo, y compuestos azo, tal como oxibenzoato de t-

## ES 2 314 645 T3

butilo. Debe tenerse en cuenta que estos compuestos potencian igualmente el curado oxidativo. Los iniciadores térmicos se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo, de Atofina y DuPont. Pueden usarse otros iniciadores de polimerización térmica, incluyendo óxidos metálicos, tales como dióxido de manganeso y octato de cobalto.

5 En ciertas realizaciones de las composiciones de la presente invención, la cantidad de uno o más oligómeros que está presente varía desde aproximadamente 1 hasta 99 por ciento en peso, tal como aproximadamente 20 hasta 50 por ciento en peso, estando basado el por ciento en peso sobre el peso total de la composición. En estas realizaciones, la cantidad de oligómero(s) que puede estar presente en la composición puede variar entre cualquier combinación de los valores mencionados, inclusive de los valores mencionados. Los expertos en la técnica comprenderán que la  
10 cantidad de oligómero(s) presente en la composición está determinada por las propiedades deseadas a incorporar en la composición.

En ciertas realizaciones de las composiciones de la presente invención, la cantidad de radical libre o de iniciador catiónico que está presente varía desde aproximadamente 0,1 hasta 5,0 por ciento en peso, tal como aproximadamente  
15 0,4 y 1,5 por ciento en peso, estando basado el por ciento en peso sobre el peso total de la composición. Si se usa un iniciador térmico, en ciertas realizaciones de las composiciones de la presente invención, la cantidad del iniciador térmico que está presente varía desde aproximadamente 0,1 hasta 5,0 por ciento en peso, tal como 0,4 hasta 1,5 por ciento en peso, estando basado el por ciento en peso sobre el peso total de la composición. En estas realizaciones, la cantidad de iniciador que puede estar presente en la composición puede variar entre cualquier combinación de los  
20 valores mencionados, inclusive de los valores mencionados. Los expertos en la técnica comprenderán que la cantidad de iniciador presente en la composición está determinada por las propiedades deseadas a incorporar en la composición.

Ciertas realizaciones de la presente invención, más específicamente aquellas en las que las partes curables de radical libre se han obtenido de un compuesto "rico en electrones", pueden igualmente usar, además de un iniciador,  
25 un compuesto "pobre en electrones". Los compuestos "pobres en electrones" son compuestos con dobles enlaces carbono-carbono pobres en electrones, es decir, un doble enlace carbono-carbono que está directamente adyacente a uno o más grupos captadores de electrones, tales como átomos de carbono procedentes de grupos carbonilo. Los ejemplos de compuestos pobres en electrones adecuados incluyen, sin limitación, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, y ácido itacónico.  
30

En ciertas realizaciones de la presente invención, la composición comprende además un disolvente. Los disolventes adecuados incluyen, sin limitación, acetatos de alquilo, acetona, cetonas, mono- y polialcoholes, hidrocarburos aromáticos y mezclas de los mismos. Cuando está presente, el disolvente puede comprender, en ciertas realizaciones  
35 de la presente invención, aproximadamente 60 hasta 80 por ciento en peso, estando basado el por ciento en peso sobre el peso total de la composición. En estas realizaciones, la cantidad de disolvente que puede estar presente en la composición puede variar entre cualquier combinación de los valores mencionados, inclusive de los valores mencionados. Los expertos en la técnica comprenderán que la cantidad de disolvente presente en la composición está determinada por las propiedades deseadas a incorporar en la composición.  
40

En ciertas realizaciones de la presente invención, la composición puede estar substancialmente libre de disolvente, es decir, la composición puede tener substancialmente 100 por ciento de sólidos. Realmente, puesto que los oligómeros de la presente invención pueden ser de peso molecular relativamente bajo, y de viscosidad relativamente baja, las composiciones de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención pueden manipularse adecuadamente y aplicarse a un sustrato sin la inclusión de disolvente en la composición. En ciertas realizaciones de la presente  
45 invención, en las que la composición está substancialmente libre de disolvente, la composición puede tener una viscosidad de aproximadamente 12.000 hasta 20.000 centipoises a 25°C. En otras realizaciones, en las que la composición incluye disolvente tal que la composición comprende aproximadamente 30 por ciento en peso, en base al peso total de la composición, la composición puede tener una viscosidad de aproximadamente 10 hasta 500 centipoises a 25°C. Las viscosidades mencionadas aquí son tal como se han medido mediante un viscosímetro Brookfield Spindle usando  
50 el procedimiento descrito por ASTM D2196.

Las presentes composiciones, cuando están curadas, pueden tener el aspecto deseable similar al logrado usando una composición que únicamente experimenta el curado oxidativo. Frecuentemente, cuando se usa UV u otro curado de radical libre, puede lograrse un aspecto de plástico en lugar de un aspecto de madera natural.  
55

Se ha descubierto que las presentes composiciones, cuando predomina un aceite secante o semi-secante como la parte de ácido graso, proporcionan una única red reticulada de moléculas en las cuales la reticulación se produce por dos vías. Estas composiciones, cuando curan, pueden mostrar numerosas características deseables para recubrimientos, incluyendo una favorable resistencia a disolventes, resistencia a manchas y rayas, rigidez, adherencia y aspecto. Estas mejoras se observan, por ejemplo, al compararlas con sistemas que tienen una curación totalmente oxidativa, o una curación totalmente de radical libre. Además, cuando se introduce un enlace uretano, pueden observarse igualmente propiedades mejoradas en el área de la rigidez y la adherencia. Estas características son particularmente deseables cuando se aplican a sustratos de madera.  
60

Los recubrimientos formados a partir de las presentes composiciones en las que predomina un aceite no secante, la parte de ácido graso tiene menos amarilleamiento que otros recubrimientos formados a partir de composiciones que contienen aceites secantes o semi-secantes.  
65

## ES 2 314 645 T3

Las presentes composiciones pueden contener igualmente otros ingredientes opcionales incluyendo absorbedores de ultravioleta, pigmentos e inhibidores conocidos en la técnica. Además, pueden usarse diversas cargas, plastificantes, agentes de control del flujo, tensioactivos y otros aditivos de formulación conocidos. Igualmente útil en las composiciones de la invención es un reticulador quelante de aluminio o titanio tal como ALUSEC 510, etil acetoacetato-di-2-etoxi etoxi aluminio, fabricado por Manchem Ltd. o TYZOR TPT, titanato de tetraisopropilo, fabricado por DuPont Corporation. Para mejorar la estabilidad del envase puede agregarse un agente antipiel tal como metil etil cetoxima. Igualmente, pueden agregarse agentes de alisado, tal como SYLOID 221 de W.R. Grace y TS 100 de Degussa, así como aditivos para resistencia al deslizamiento y a manchas, tal como BYK 301 de Byk Chemie o DC 57 de Down Chemical, y aditivos de resistencia al alabeo tal como acetato butirato de celulosa 551-0.2 de Eastman Chemicals.

Igualmente, pueden incluirse diversos aditivos que ayudan a la resistencia a una moneda. La "resistencia a una moneda" se refiere a la capacidad de un recubrimiento a resistir al estriado con una moneda. Por ejemplo, puede agregarse VAGH, un terpolímero termoplástico de alto peso molecular, comercialmente disponible de Union Carbide Corporation, así como diversos ésteres de goma de colofonia, comercialmente disponible de Akzo Nobel.

Las presentes composiciones son adecuadas como recubrimientos para aplicación a sustratos, tales como sustratos de madera. Las diversas maderas que pueden recubrirse con las presentes composiciones incluyen, por ejemplo, roble y arce. Estos tipos de maderas se usan en la preparación de, por ejemplo, muebles de cocina, muebles de baño, mesas, escritorios, mesas de cocina, y otro mobiliario.

Las composiciones de recubrimiento pueden aplicarse al sustrato por cualquiera de los medios conocidos en la técnica. Por ejemplo, pueden aplicarse mediante brocha, inmersión, recubrimiento de flujo, recubrimiento de aceite, pulverización convencional y electrostática. Las técnicas de pulverización son las más frecuentemente usadas. El espesor de película seca para los presentes recubrimientos puede variar desde, por ejemplo, aproximadamente 0,00127 mm hasta 0,00762 mm por capa. Pueden aplicarse múltiples capas.

La aplicación siguiente de las composiciones de la presente invención a un sustrato, puede ser la deseada para iniciar el curado de radical libre o catiónico. Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante la exposición del sustrato recubierto a radiación UV o radiación a haz de electrones.

El curado al aire oxidativo se producirá después del curado de radical libre o catiónico. El curado oxidativo puede llevarse a cabo dejando el sustrato recubierto expuesto a condiciones de temperatura ambiente o elevada en la presencia de oxígeno. Por ejemplo, las condiciones de temperatura ambiente o elevada pueden ser aquellas generalmente consideradas que son condiciones de "secado al aire" o "secado forzado". Esto tiene lugar a temperaturas que varían desde aproximadamente 13°C hasta 250°C, tal como 20°C hasta 150°C, o 50°C hasta 90°C. El curado oxidativo en la ausencia de condiciones acelerantes puede producirse a lo largo del transcurso de varios días hasta varias semanas.

La presente invención está dirigida además a procedimientos para el recubrimiento de un sustrato, que comprende la aplicación de cualquiera de las composiciones descritas anteriormente y la iniciación del curado de radical libre o catiónico. El procedimiento comprende además la etapa de dejar que tenga lugar el curado oxidativo, el cual puede implicar o no etapas afirmativas. Es decir, el curado puede simplemente producirse por sí mismo, sin acción adicional por parte del usuario.

Además, el uso de las presentes composiciones permite un incremento de velocidad en el procedimiento de recubrimiento. De acuerdo con ello, la presente invención está dirigida además a un procedimiento para la reducción del tiempo del ciclo en el recubrimiento y curado de un sustrato de madera, que comprende la aplicación al sustrato de cualquiera de las composiciones descritas anteriormente. El tiempo del ciclo se mejora, por ejemplo, en comparación con los sistemas de alquido urea típicos actualmente usados en la técnica para recubrir sustratos de madera. Las presentes composiciones son además menos tóxicas que los sistemas curables por UV de acrilato que a veces se usan para recubrir sustratos de madera.

### Ejemplos

Los ejemplos siguientes están destinados a ilustrar la invención, y no deben considerarse como limitativos de la invención en ningún caso.

#### Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un oligómero vinil éter-funcional.

##### Parte 1

Se preparó un agente de funcionalización usando el procedimiento siguiente. 1367,0 partes en peso de diisocianato de isoforona, 5,9 partes en peso de dilaurato de dibutilestano, 0,5 partes en peso de fenotiazina, y 1,6 partes en peso de 2,6-di-*terc*-butil metil fenol, se disolvieron en 685,0 partes en peso de metil isobutil cetona en un matraz equipado con un agitador mecánico, tubo de entrada de nitrógeno, termómetro y un condensador de reflujo. A continuación, se

## ES 2 314 645 T3

agregaron 712,0 partes en peso de 4-hidroxibutil vinil éter al matraz gota a gota a lo largo de tres horas. El recipiente de reacción no se calentó externamente, pero incrementó su temperatura durante el trascurso de la reacción debido a la naturaleza exotérmica de la reacción alcohol/isocianato. La temperatura más alta alcanzada durante la reacción fue de 67°C.

5

### Parte 2

Se agregaron 60 partes en peso de pentaeritritol, 249,7 partes en peso de aceite de semilla de lino, 0,8 partes en peso de óxido de dibutil estaño, y 315,4 partes en peso de 100 aromático a un matraz equipado con un agitador mecánico, tubo de entrada de nitrógeno, termómetro y trampa de Dean-Stark. La mezcla resultante se calentó para reaccionar en una atmósfera de nitrógeno. A 180°C, el disolvente aromático 100 comenzó a mantenerse a reflujo vigorosamente y comenzó a recogerse el agua generada por el proceso de esterificación. Con eliminación continua de agua, se continuó el calentamiento a 181°C. La reacción se dejó que continuara hasta que el oligómero tenía un índice de ácido de 0,9 mg de KOH/gramo.

15

A continuación, la mezcla se enfrió a 50°C y se agregaron 441,1 partes en peso del agente de funcionalización anteriormente descrito. A continuación, la solución de resina/agente de funcionalización se calentó a 100°C, y se mantuvo a dicha temperatura hasta que la espectroscopia por infrarrojos indicó que todos los grupos isocianato se habían consumido.

20

A continuación, se enfrió el producto de reacción, se descargó y analizó. El análisis del material por GPC (usando patrones de poliestireno lineales) mostró que el material tenía un valor de Mw de 2798, un valor de Mn de 2233, y un valor de Mw/Mn de 1,3. La temperatura de transición vítrea se determinó mediante calorimetría de barrido diferencial que era de -23°C, y se encontró que la viscosidad a 25°C era de 175 centipoises medida mediante un viscosímetro de aguja usando la ASTM D2196.

25

### Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de un oligómero vinil éter-funcional.

30

#### Parte 1

Se preparó un agente de funcionalización usando el procedimiento siguiente. 1367,0 partes en peso de diisocianato de isofozona, 5,9 partes en peso de dilaurato de dibutylestaño, 0,5 partes en peso de fenotiazina, y 1,6 partes en peso de 2,6-di-*tert*-butil metil fenol, se disolvieron en 685,0 partes en peso de metil isobutil cetona en un matraz equipado con un agitador mecánico, tubo de entrada de nitrógeno, termómetro y un condensador de reflujo. A continuación, se agregaron 712,0 partes en peso de 4-hidroxibutil vinil éter al matraz gota a gota a lo largo de tres horas. El recipiente de reacción no se calentó externamente, pero incrementó su temperatura durante el trascurso de la reacción debido a la naturaleza exotérmica de la reacción alcohol/isocianato. La temperatura más alta alcanzada durante la reacción fue de 67°C.

40

#### Parte 2

Se agregaron 55 partes en peso de pentaeritritol, 114,4 partes en peso de aceite de semilla de lino, 0,7 partes en peso de óxido de dibutil estaño, y 298,6 partes en peso de 100<sup>a</sup> aromático a un matraz equipado con un agitador mecánico, tubo de entrada de nitrógeno, termómetro y trampa de Dean-Stark. La mezcla resultante se calentó para reaccionar en una atmósfera de nitrógeno. A 180°C, el disolvente aromático 100 comenzó a mantenerse a reflujo vigorosamente y comenzó a recogerse el agua generada por el proceso de esterificación. Con eliminación continua de agua, se continuó el calentamiento a 181°C. La reacción se dejó que continuara hasta que el oligómero tenía un índice de ácido de 2,0 mg de KOH/gramo.

50

A continuación, la mezcla se enfrió a 50°C y se agregaron 541,6 partes en peso del agente de funcionalización anteriormente descrito. A continuación, la solución de resina/agente de funcionalización se calentó a 100°C, y se mantuvo a dicha temperatura hasta que la espectroscopia por infrarrojos indicó que todos los grupos isocianato se habían consumido.

55

### Ejemplo 3

60

Este ejemplo ilustra la preparación de recubrimientos usando los oligómeros descritos anteriormente. Las formulaciones se prepararon usando las composiciones enumeradas en la Tabla 1. Los ingredientes se agregaron a una lata de pintura, mientras se agitaban con una paleta Cowles. A continuación, las pinturas formuladas se mezclaron adicionalmente para asegurar la homogeneidad.

65

# ES 2 314 645 T3

TABLA 1

Ingredientes	Partes en peso			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Oligómero del Ejemplo 1	41,4			
Oligómero del Ejemplo 2		32,1		
DVE-3 <sup>a</sup> de curado rápido			6,5	7,5
Resina de poliéster insaturado <sup>b</sup>	25	30,4	50	50
Irgacure 184 <sup>c</sup>	0,9	0,7	0,7	0,8
CEM-ALL <sup>d</sup> de cobalto al 12%	0,6	0,1		
HEX-CEM <sup>e</sup> de zirconio al 24%	2,8	0,18		
CEM-ALL <sup>f</sup> de calcio al 10%	2,8	0,4		
Modaflow <sup>g</sup>	0,5	0,4	0,4	0,4
BYK 301 <sup>h</sup>	0,5	0,4	0,4	0,4
Syloid 221 <sup>i</sup>		1,6	1,6	
OK 412 <sup>j</sup>	1,8			1,6
Acetato de n-butilo		23,72	21,12	
Acetato de isobutilo		11,86	10,56	
Acetona	10,7			9
Metil isobutil cetona		11,86	10,56	
Diacetona alcohol		5,93	5,28	
Acetato de propileno glicol metil éter	31,3	5,93	5,28	28,1

<sup>a</sup> Trietileno glicol divinil éter suministrado por ISP Technologies, Inc.

<sup>b</sup> Un anhídrido maleico conteniendo poliéster insaturado con un doble enlace carbono-carbono con un peso equivalente de 672 gramos/equivalente.

<sup>c</sup> 1-hidroxiciclohexil fenil cetona disponible de Ciba Specialty Chemicals Corporation.

<sup>d</sup> Carboxilato de cobalto disponible de OMG Americas, Inc.

<sup>e</sup> Carboxilato de zirconio disponible de OMG Americas, Inc.

<sup>f</sup> Carboxilato de calcio disponible de OMG Americas, Inc.

<sup>g</sup> Copolímero de acrilato de 2-etilhexilo/acrilato de etilo disponible de Solutia, Inc.

<sup>h</sup> Byk 310 es un agente humectante que se encuentra disponible de Byk Chemie.

<sup>i</sup> Gel de sílice micronizada disponible de W.R. Grace and Company.

<sup>j</sup> Compuesto de sílice tratada con cera disponible de Degussa Corporation.

Las pinturas se aplicaron a chapas de arce, las cuales previamente habían sido recubiertas con un tinte a base de aceite convencional, a un espesor de película húmeda de 72-96 micrómetros usando una pistola de pulverización manual Devilbiss JGA-502 equipada con una tapa número 30 y usando 207-276 kPa de aire para lograr el espesor de película deseado. Los espesores de película húmeda se verificaron usando una galga de espesor de película húmeda de Paul N Garder Company Inc.

## ES 2 314 645 T3

Las chapas recubiertas se sometieron a un oreado a temperatura ambiente de 5 minutos, seguido de un horneado a 60°C durante 15 minutos. A continuación, las chapas se dejaron enfriar a temperatura ambiente durante 1 minuto, seguido de exposición a 600 mj/cm<sup>2</sup> de exposición a UV y, a continuación, se dejaron enfriar a temperatura ambiente durante otros 4 minutos.

5

A continuación, las chapas curadas se lijaron con papel de lija 280 antes de la aplicación de una segunda capa de la muestra de formulación. La segunda capa se aplicó de la misma manera que la primera capa, con la excepción de la exposición a UV, la cual se incrementó a 800 mj/cm<sup>2</sup> durante el curado de la segunda capa.

10

Después de la aplicación y del curado mediante UV de la segunda capa, las chapas se dejaron reposar o bien a temperatura ambiente durante 1 semana o bien a 48,89°C durante 24 horas para asegurar el curado del aceite secante oxidativo mediante reticulación. Después de este curado oxidativo, las chapas se valoraron subjetivamente con respecto a la resistencia al rayado con una moneda, se ensayaron para determinar la adherencia a la cinta con cuadrículas usando el procedimiento ASTM D3359, y se valoraron para determinar el aspecto de la capa transparente. Los resultados de estos ensayos se muestran a continuación en la Tabla 2.

15

TABLA 2

20

Recubrimiento	Rayado con moneda <sup>a</sup>	Adherencia a la cinta <sup>b</sup>	Aspecto
Muestra 1	1,5	3B	Transparente
Muestra 2	1,5	2B	Transparente
Muestra 3	1,5	0B	Ligera opalescencia
Muestra 4	1,0	0B	Ligera opalescencia

25

30

<sup>a</sup> Escala desde 1 (lo peor) hasta 10 (lo mejor).

<sup>b</sup> 5B = 100% de adherencia

4B = 99%-95% de adherencia

35

3B = 85%-94% de adherencia

2B = 65%-84% de adherencia

40

1B = 35%-64% de adherencia

0B = 0%-34% de adherencia.

45

Los recubrimientos formados a partir de las composiciones de la presente invención, que comprenden oligómeros que están substancialmente libres de cualquier enlace éster formado a partir de un componente que tiene más de un grupo funcional y que comprenden una parte polioliol que comprende un polioliol modificado con un ácido graso insaturado y una parte curable de radical libre, pueden mostrar propiedades favorables de adherencia, aspecto, y rigidez.

50

55

60

65

# ES 2 314 645 T3

## REIVINDICACIONES

1. Un oligómero que comprende:

5 (a) una parte polioliol que comprende un polioliol modificado con un ácido graso en el que el polioliol tiene 3 hasta 6 grupos funcionales hidroxilo por molécula antes de la modificación con el ácido graso, y

(b) una parte curable de radical libre,

10 en el que el oligómero está substancialmente libre de cualquier enlace éster formado a partir de la reacción de la parte polioliol con un compuesto que tiene más de un grupo funcional.

15 2. El oligómero de la reivindicación 1, en el que el ácido graso comprende una parte de ácido graso derivada de uno o más aceites secantes; aceites semi-secantes; aceites no secantes; o mezclas de los mismos.

3. El oligómero de la reivindicación 2, en el que la parte de ácido graso deriva predominantemente de aceites secantes, aceites semi-secantes, o mezclas de los mismos.

20 4. El oligómero de la reivindicación 2, en el que la parte de ácido graso deriva predominantemente de aceites no secantes.

5. El oligómero de la reivindicación 3, en el que el aceite secante es aceite de semilla de lino.

25 6. El oligómero de la reivindicación 3, en el que el aceite semi-secante es soja.

7. El oligómero de la reivindicación 4, en el que el aceite no secante es aceite de coco.

30 8. El oligómero de la reivindicación 1, en el que la parte curable de radical libre contiene grupos etilénicamente insaturados polimerizables.

9. El oligómero de la reivindicación 8, en el que los grupos etilénicamente insaturados polimerizables son grupos acrilato, grupos vinil éter u obtenidos de un compuesto que contiene un doble enlace carbono-carbono rico en electrones.

35 10. El oligómero de la reivindicación 8, en el que la parte curable de radical libre comprende un compuesto seleccionado entre el grupo constituido por (met)acrilatos de isocianatoalquilo, crotonatos de isocianatoalquilo, y monómeros monoalquenoil aromáticos isocianato-funcionales.

40 11. El oligómero de la reivindicación 8, en el que la parte curable de radical libre comprende el producto de reacción de un isocianato con una parte etilénicamente insaturada.

12. El oligómero de la reivindicación 11, en el que el producto de reacción de un isocianato con una parte etilénicamente insaturada tiene una funcionalidad monoisocianato de al menos aproximadamente 70 por ciento.

45 13. Una composición que comprende el oligómero de cualquiera de las reivindicaciones 1-12.

14. La composición de la reivindicación 13, en la que la composición tiene un Mw de 500 hasta 10.000.

50 15. La composición de la reivindicación 13, en la que la composición tiene un Mn de 500 hasta 5.000.

16. La composición de la reivindicación 13, en la que la composición tiene un Mw/Mn de 1,0 hasta 2,0, preferiblemente 1,1 hasta 1,5.

55 17. La composición de la reivindicación 13 que comprende además un iniciador.

18. La composición de la reivindicación 17, en la que el iniciador es un iniciador de curado de radical libre.

19. La composición de la reivindicación 17, en la que el iniciador es un iniciador de curado catiónico.

60 20. La composición de la reivindicación 17, en la que el oligómero está presente en una cantidad de 20 hasta 50 por ciento en peso, estando el por ciento en peso basado en el peso total de la composición.

21. La composición de la reivindicación 17, en la que el iniciador está presente en una cantidad de 0,1 hasta 5,0 por ciento en peso, estando el por ciento en peso basado en el peso total de la composición.

65 22. La composición de la reivindicación 17 que comprende además un disolvente.

## ES 2 314 645 T3

23. La composición de la reivindicación 22, en la que el disolvente está seleccionado entre el grupo constituido por acetatos de alquilo, acetona, cetonas, monoalcoholes, polialcoholes, hidrocarburos aromáticos, y mezclas de los mismos.
- 5 24. La composición de la reivindicación 22, en la que el disolvente está presente en una cantidad de 60 hasta 80 por ciento en peso, estando el por ciento en peso basado en el peso total de la composición.
25. La composición de la reivindicación 17, en la que la composición está substancialmente libre de disolvente.
- 10 26. Un sustrato de madera recubierto con la composición de la reivindicación 17.
27. El sustrato de la reivindicación 26, en el que la madera está seleccionada entre el grupo constituido por roble y arce.
- 15 28. El sustrato de la reivindicación 26, en el que el sustrato es un armario o mueble.
29. La composición de la reivindicación 17, que comprende además uno o más compuestos que imparten resistencia al rayado con una moneda al compuesto.
- 20 30. Un procedimiento para el recubrimiento de un sustrato que comprende:
- a) la aplicación de la composición de la reivindicación 17 al sustrato; y
  - b) la iniciación del curado de la parte curable de radical libre.
- 25 31. El procedimiento de la reivindicación 30, en el que dicho procedimiento comprende además:
- c) el dejar que la composición se cure oxidativamente.
- 30 32. Un procedimiento para la reducción del tiempo del ciclo en el recubrimiento de un sustrato que comprende madera, que comprende la aplicación al sustrato de la composición de la reivindicación 17 y la iniciación del curado de la parte curable de radical libre.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65