

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 927**

51 Int. Cl.:

C09D 11/00	(2014.01)
C09D 4/00	(2006.01)
C09D 4/06	(2006.01)
C09D 11/10	(2014.01)
C09D 11/101	(2014.01)
C09D 11/104	(2014.01)
C09D 167/00	(2006.01)
C09D 167/02	(2006.01)
C08G 63/682	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2019 PCT/EP2019/057015**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2019 WO19185431**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2019 E 19711116 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2024 EP 3775063**

54 Título: **Composiciones curables por radiación**

30 Prioridad:

27.03.2018 EP 18164290

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

28.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CLEYMANS, RUBEN y
VAN HOLEN, JURGEN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 989 927 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones curables por radiación

La presente invención se refiere a composiciones curables por radiación que son adecuadas para usos tales como, por ejemplo, para revestimientos sobre diversos sustratos, incluidos sustratos plásticos, para la preparación de estas composiciones y sus usos.

Las composiciones curables por radiación se utilizan en muchas aplicaciones diferentes, incluidos productos de envasado de alimentos. En este campo, por supuesto, las preocupaciones por la salud son de gran importancia.

Hoy en día, el bisfenol A (BPA) se utiliza ampliamente en la industria química, incluido el sector del envasado de alimentos, como reactivo de partida para fabricar diferentes tipos de polímeros. Al parecer, los residuos de BPA pueden migrar en pequeñas cantidades a los alimentos y bebidas almacenados en materiales fabricados con BPA. Se cuestiona la seguridad del BPA ya que este compuesto o sus derivados podrían tener potencialmente cierta toxicidad (se sospechan efectos endocrinos, mutagénicos, reprotóxicos o cancerígenos). Por ello, la industria química, los fabricantes, los consumidores y los usuarios intermedios buscan alternativas. La empresa Nestlé, por ejemplo, ha elaborado una recomendación para eliminar el BPA de los envases para alimentos. Los fabricantes de muebles también prefieren reducir el uso de polímeros basados en BPA. Por lo tanto, existe en particular una necesidad en el mercado de compuestos de naturaleza oligomérica o polimérica que puedan reemplazar los oligómeros o polímeros basados en bisfenol A.

El documento WO2012/136588 describe una composición curable por radiación que comprende al menos un compuesto etilénicamente insaturado (A) y al menos un poliéster inerte terminado en OH (B) preparado a partir de un componente de poliol que comprende etilenglicol y de un componente de policarboxi que comprende ácido ftálico y/o anhídrido ftálico. Estos poliésteres pueden modificarse adicionalmente para portar restos que comprendan actividad fotoiniciadora. Estas composiciones se utilizan, por ejemplo, para aplicaciones litográficas y flexográficas. Tales composiciones presentan a menudo malas propiedades de adherencia sobre sustratos como los plásticos.

El documento WO2012/136593 describe una composición curable por radiación que comprende al menos un compuesto (met)acrilado (A); y al menos un poliéster inerte (B) que se prepara a partir de (i) un componente de poliol que comprende al menos un poliol éter cíclico y (ii) a partir de un componente de poliácido. Esta composición puede provocar malas propiedades del revestimiento curado (adherencia, coloración amarillenta).

El documento US2010/0051333 describe una tinta curable por rayos de energía activa que contiene una sustancia conductora y un componente aglutinante. El componente aglutinante contiene un poliéster clorado y un compuesto activo polimerizable por rayos. El poliéster clorado se elige de poliésteres clorados disponibles comercialmente comunes como Ebecryl® 436 o Ebecryl® 438 que se obtienen a partir de compuestos derivados de BPA. El documento US9446430 describe composiciones de revestimiento libres de BPA para su uso como revestimiento protector para recipientes metálicos para alimentos. Las composiciones se curan térmicamente.

Uno de los objetos de la presente invención es proporcionar una nueva composición curable por radiación que esté libre de BPA.

La invención proporciona una composición curable por radiación según la reivindicación 1, que comprende:

- (I) Un componente curable por radiación que comprende un compuesto que tiene al menos un grupo etilénicamente insaturado y
- (II) Un componente de poliéster clorado que se prepara a partir de
 - (A) Un componente de poliol que está sustancialmente libre de cualquier compuesto derivado de bisfenol A y que está sustancialmente libre de cualquier compuesto de poliol éter cíclico, comprendiendo dicho componente de poliol un compuesto de poliol (Ai) que es cíclico y que tiene al menos dos grupos hidroxilo, y
 - (B) Un componente de ácido policarboxílico que comprende un compuesto (Bi) que tiene al menos un grupo cloro y al menos dos grupos carboxilo,
 - (C) opcionalmente, al menos un compuesto de monoalcohol,
 - (D) opcionalmente, al menos un compuesto de ácido monocarboxílico,
 - (E) opcionalmente, al menos un compuesto de ácido policarboxílico sustancialmente libre de grupos cloro, y
- (III) Opcionalmente, un componente curable por radiación adicional que comprende al menos un compuesto oligomérico que tiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados curables por radiación.

Se ha descubierto que dicha composición curable por radiación que comprende un componente curable por radiación y un componente de poliéster clorado como se ha definido anteriormente permite proporcionar un producto libre de BPA que, al mismo tiempo, presenta una o más ventajas.

El uso de componentes de poliéster clorado (II) puede presentar una o más de las siguientes ventajas:

- 5
 - Se cree que no son tóxicos,
 - pueden tener una buena solubilidad con otros componentes de una formulación UV (p. ej. con acrilatos),
 - pueden tener baja viscosidad,
 - pueden tener temperaturas de transición vítrea dentro de un intervalo aceptable,
 - pueden tener poco color amarillento,
- 10
 - pueden presentar cierta resistencia a la inhibición del oxígeno,
 - se pueden utilizar como imprimación para sustratos difíciles como metales y plásticos.
 - se pueden utilizar como promotores de adherencia en tintas.

Las composiciones de la presente invención pueden presentar una o más de las siguientes ventajas:

- permiten obtener una dureza aceptable,
- 15
 - se pueden utilizar en envases para alimentos debido a sus propiedades de migración muy bajas,
 - pueden tener muy buenas propiedades de flujo,
 - tienen alta reactividad UV,
 - pueden tener baja viscosidad,
 - pueden tener poco color amarillento,
- 20
 - pueden tener buenas propiedades mecánicas una vez curados (p. ej., buena resistencia al rayado),
 - son muy adecuados para la elaboración de tintas y barnices,
 - pueden presentar una mejor adherencia sobre plásticos,
 - se pueden utilizar como imprimación sobre sustratos difíciles como, p. ej., metales y plásticos.
 - se pueden utilizar como promotores de adherencia en tintas,
- 25
 - se pueden utilizar para la fabricación de matrices poliméricas de materiales compuestos.

Las ventajas para el usuario final incluyen:

- una solución más segura debido a la posibilidad de evitar el uso de BPA
 - un mejor desempeño del revestimiento
 - una mejor adherencia a sustratos difíciles como los plásticos.
- 30 La ausencia de bisfenol A y de derivados de bisfenol A en la composición según la invención permite seguir las recomendaciones actuales del mercado y puede contribuir a proporcionar productos finales sin problemas de toxicidad.
- Los derivados del bisfenol A suelen incluir BPA hidrogenado, que es un dialcohol saturado con una estructura cicloalifática producido hidrogenando bisfenol. Aunque el BPA hidrogenado es diferente al BPA y tiene una estructura saturada que se cree que es menos propensa a sufrir degradación, a menudo también se prefiere evitarlo porque el
- 35 BPA hidrogenado puede contener residuos de BPA debido a su proceso de fabricación y porque algunos consumidores o usuarios finales prefieren excluir la presencia de cualquier derivado de BPA incluso aunque no se sabe si este derivado está relacionado con ningún problema de salud.

El componente de poliol (A) está sustancialmente libre de cualquier compuesto de poliol éter cíclico. Como se mostrará

en un ejemplo comparativo, se ha descubierto que la presencia de tal poliol éter cíclico, tal como por ejemplo isosorbida, tiene un efecto perjudicial sobre las prestaciones de la composición curada. Además, la presencia de éteres cíclicos puede provocar un color amarillento de la composición curada.

5 El componente de poliéster (clorado) presente en la presente composición curable por radiación puede denominarse "resina inerte". En el presente contexto, se dice que una resina (componente polimérico) es "inerte" ya que normalmente contiene pocos o ningún grupo (met)acrilato y, por lo tanto, no puede copolimerizarse durante el proceso de curado por radiación. Los "grupos reactivos curables" son aquellos grupos capaces de participar en la reacción de curado que tiene lugar cuando la composición curable por radiación de la presente invención se expone a radiación energética, tal como radiación UV, haz de electrones y/o radiación actínica. Debido a imperfecciones en la fabricación o a la degradación durante el almacenamiento, las resinas que se consideran esencialmente libres de grupos reactivos pueden en realidad tener una pequeña cantidad de grupos reactivos. Se prefieren resinas con 0,1 o menos equivalentes de grupos reactivos curables por kilogramo; más preferido es 0,01 o menos; incluso más preferido es 0,003 o menos; aún más preferido es 0,001 o menos; y lo más preferido es ninguno.

15 Algunos grupos reactivos comunes que se usan en composiciones curables por radiación son grupos etilénicamente insaturados, especialmente dobles enlaces carbono-carbono en forma de, por ejemplo, grupos (met)acrilato y/o grupos vinilo. En consecuencia, las resinas que contienen grupos (met)acrilato y/o vinilo en grandes cantidades no se consideran como resinas inertes en la presente invención. Sin embargo, se sabe que los dobles enlaces contenidos en los anillos aromáticos generalmente son inertes durante el curado por radiación. Por "grupos (met)acrilato" se entiende grupos acrilato, grupos metacrilato y mezclas de los mismos. A menudo se prefieren los grupos acrilato a los grupos metacrilato.

El poliéster usado en la presente invención comprende un poliéster clorado que tiene algunos grupos cloro. Esos grupos de cloro pueden participar en las modificaciones químicas que se producen durante la reacción de polimerización, pero dicho poliéster clorado todavía se considera una resina inerte porque contiene pocos o ningún grupo etilénico insaturado.

25 El componente de poliéster clorado (II) que se usa en la presente invención se puede producir de cualquier forma conocida en la técnica, aunque normalmente se obtiene mediante una reacción de policondensación, que puede incluir una reacción de apertura de anillo. Los poliésteres clorados (II) de la invención se pueden preparar mediante una reacción de esterificación directa, posiblemente mediante una reacción en un solo recipiente. Normalmente los poliésteres clorados (II) de la invención se preparan a partir de:

- 30
- un componente de poliol (A) como se define en la presente memoria,
 - un componente de ácido policarboxílico (B) como se define en la presente memoria,
 - opcionalmente, un compuesto de monoalcohol (C), que puede estar clorado o no,
 - opcionalmente, un compuesto de ácido monocarboxílico (D), que puede estar clorado o no,
 - opcionalmente, al menos un compuesto de ácido policarboxílico (E) sustancialmente libre de grupos cloro.

35 Normalmente, los poliésteres (II) de la invención se preparan haciendo reaccionar los compuestos (A), (B) y, cuando están presentes, (C) y/o (D), y/o (E), preferiblemente en condiciones anhídras, y preferiblemente a una temperatura entre 120°C y 220°C, más preferiblemente entre 150°C y 200°C, hasta que la reacción se complete sustancialmente. La reacción puede facilitarse mediante la adición de 5 a 40%, preferiblemente de 10 a 25% en peso, de un disolvente para reducir la viscosidad del prepolímero. Preferiblemente, el disolvente es heptano, hexano o tolueno. Durante este proceso, es común utilizar catalizadores para acelerar las reacciones de esterificación. Los catalizadores típicos son ácidos fuertes tales como ácidos alquil- y/o arilsulfónicos que normalmente se usan en concentraciones que varían de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% en peso, o catalizadores organometálicos que se usan normalmente en concentraciones que varían de 0,01 a 0,1% en peso, con respecto al peso total del componente (II). Los inhibidores típicos opcionales son antioxidantes fenólicos como hidroquinona, metiléter hidroquinona y similares, que normalmente se usan en concentraciones que oscilan entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,5% en peso con respecto al peso total de los compuestos (II).

Por "polioles" se entiende compuestos orgánicos que llevan dos o más grupos hidroxilo. A menudo se prefieren los dioles.

Los polioles cíclicos (Ai) son compuestos que contienen al menos un grupo cíclico y al menos dos grupos hidroxilo.

50 El componente de poliol (A) usado en la presente invención comprende al menos un compuesto (Ai) que contiene al menos un grupo cíclico y al menos dos grupos hidroxilo. Como se ha dicho anteriormente, es importante que el componente de poliéster se prepare a partir de compuestos que estén totalmente libres de cualquier BPA o compuesto derivado de BPA y sustancialmente libres de cualquier compuesto de poliol éter cíclico. Por tanto, el compuesto (Ai) contiene un grupo cíclico que no es un grupo éter cíclico.

El componente de poliol usado para preparar el componente poliéster (II) comprende de 5 a 100% en peso (% p.) de uno o más polioles cíclicos (Ai) y, opcionalmente, de 0 a 95% en peso de otros polioles adecuados. Normalmente, este componente de poliol comprende al menos 10% en peso, a menudo al menos 20% en peso, habitualmente al menos 30% en peso, más normalmente al menos 40% en peso de uno o más polioles cíclicos (Ai), con respecto al peso total del componente de poliol (A).

Los polioles cíclicos (Ai) preferidos se eligen entre: 1) polioles basados en ciclos alifáticos, por ejemplo: triciclodecano dimetanol (TCDM); 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol; 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM); 3(4),8(9)-bis-(hidroximetil)-triciclo-[5.2.1.02,6]decano (TCDM); 1,4-bishidroximetilciclohexano, 1,3-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,2,4,4-tetrametilciclobutano-1,3-diol, 1,3- y ciclooctanodiol, norbornanodiol, pinanodiol, decalindiol; 1,2-diciclohexil-etano-1,2-diol, ciclo(2.2.2)octano-1,4-diol, o 2) dioles cíclicos aromáticos, por ejemplo 1,2-bencenodimetanol; 1,3-bencenodimetanol; 1,4-bencenodimetanol. Los componentes (Ai) particularmente preferidos son 1,4-bishidroximetilciclohexano, 1,4-ciclohexanodiol, CHDM y 1,3-bis(4-hidroxiciclohexil)propano.

Opcionalmente, se pueden usar uno o más polioles diferentes de un poliol cíclico, además del poliol cíclico, para preparar los poliésteres (II) usados en la invención. La cantidad de otros polioles normalmente varía de 0 a 95% en peso (% p.), con respecto al peso total del componente de poliol. Normalmente, esta cantidad de otro poliol es como máximo de 90% en peso, normalmente como máximo de 80% en peso. A menudo esta cantidad es como máximo de 70% en peso, más frecuentemente como máximo de 60% en peso.

Por otros polioles se entiende en particular polioles que son diferentes de los polioles cíclicos, especialmente diferentes del 1,4-ciclohexanodimetanol. Ejemplos de otros polioles que pueden usarse en el contexto de la presente invención incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, (poli)etilenglicoles (como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol); (poli)propilenglicoles (como por ejemplo propilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol); 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol); 2-metil-1,3-propanodiol (MPD); 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol; 1-etil-2-metil-1,3-propanodiol; 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol; 1,3-butilenglicol; 1,4-butanodiol; 2,3-butanodiol; 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol (BEPD); pentanodiol; 2-metil-2-etil-1,3-propanodiol; 1,3-pentanodiol; 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol; hexilenglicol; 1,6-hexanodiol; 3-hidroxi-2,2-dimetilpropil-3-hidroxi-2,2-dimetil-propanoato (hidroxipivalato de hidroxilpivalato (HHPH)); el hidroxipivalato de neopentilglicol; 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (TMPD); trimetilolpropano; glicerol, pentaeritritol; dipentaeritritol, formas etoxiladas y/o propoxiladas de cualquiera de estos (tales como, por ejemplo, glicerol propoxilado); y mezclas de los mismos (de cualquiera de los anteriores). Frecuentemente los polioles son dioles. Sin embargo, pueden usarse polioles de mayor funcionalidad.

El componente de ácido policarboxílico usado para preparar el componente (B) de la invención puede contener uno o más "poliácidos". La palabra "poliácido" designa compuestos orgánicos que llevan dos o más grupos carboxilo, también llamados grupos ácido carboxílico. También se pueden utilizar los correspondientes anhídridos o un dialquilester correspondiente del poliácido. En la siguiente descripción, la palabra "ácido" o "poliácido" se utilizará, según el contexto, para designar un ácido y/o un derivado de un ácido, por ejemplo un anhídrido. Un anhídrido suele ser el producto de condensación de un poliácido, normalmente de un diácido. Cuando se utilizan ésteres de dialquilo, se prefieren ésteres de dimetilo y/o ésteres de dietilo. Los poliácidos preferidos son diácidos (es decir, ácidos policarboxílicos con dos grupos de ácido carboxílico por molécula).

En la práctica de la presente invención, el poliácido puede ser un anhídrido.

Cuando se preparan poliésteres inertes (II) mediante transesterificación, el poliácido se sustituye por un dialquil éster de poliácido (como un dialquil éster de ácido ftálico). En general, las cadenas alquílicas de este éster tienen de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 8, más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Habitualmente se prefieren ésteres dimetílicos y/o ésteres dietílicos. Preferiblemente, sin embargo, el poliéster (II) inerte se obtiene mediante una reacción de esterificación.

Preferiblemente se utilizan poliácidos seleccionados de poliácidos saturados y/o aromáticos. Se sabe que los dobles enlaces contenidos en los anillos aromáticos generalmente son inertes durante el curado por radiación (véase arriba).

Ejemplos de poliácidos que pueden usarse para preparar poliésteres (II) de la invención incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, ácido ftálico; anhídrido ftálico; ácido cloréndico; anhídrido cloréndico; ácido succínico; ácido adípico; ácido oxálico; ácido glutárico; ácido pimélico; ácido malónico; ácido butanodioico; ácido glutárico; ácido subérico; ácido azelaico; ácido sebáico; ácido 1,12-dodecanodioico; anhídrido succínico; anhídrido adípico; anhídrido trimelítico; dianhídrido piromelítico; ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico (CHDA); ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico; ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico; ácido 1,4-ciclohexanodimetilcarboxílico; ácido cítrico; ácido tartárico, ácido trimelítico; ácido piromelítico; y diácidos dímeros tales como Empol® 1018 o Pripol® 1013; y mezclas de los mismos. También se pueden usar ácido tereftálico y/o ácido isoftálico.

Son particularmente adecuados: ácido ftálico; anhídrido ftálico; ácido isoftálico; ácido tereftálico; ácido adípico; ácido oxálico; ácido glutárico; ácido malónico; ácido butanodioico; ácido glutárico; ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico; ácido 1,4-ciclohexanodimetilcarboxílico; y mezclas de los mismos.

Los preferidos son ácido ftálico; anhídrido ftálico; ácido isoftálico; ácido tereftálico; ácido oxálico; ácido malónico; y mezclas de los mismos. Además, estos compuestos pueden sustituirse por su correspondiente éster dialquílico si el

poliéster inerte (II) se prepara mediante transesterificación, prefiriéndose los ésteres dimetílicos y dietílicos.

Es importante que el componente de ácido policarboxílico contenga un compuesto (Bi) que tenga al menos un grupo cloro. Preferiblemente, el compuesto (Bi) contiene al menos 2 grupos cloro. Más preferiblemente contiene al menos 3, al menos 4, al menos 5 o al menos 6 grupos cloro en cada molécula. Los compuestos de ácido policarboxílico (Bi) preferidos son anhídrido cloréndico (que contiene 6 grupos cloro en cada molécula), anhídrido o diácido hexacloroftálico y diácido tetracloro-ftálico o anhídrido tetracloro-ftálico (que contienen respectivamente 6 y 4 grupos cloro en cada molécula).

Opcionalmente, otras unidades constructivas del componente de poliéster (II) son compuestos de ácido monocarboxílico (D) y/o compuestos de monoalcohol (C).

Los poliésteres anteriores (normalmente terminados en OH o COOH), opcionalmente, pueden estar protegidos o funcionalizados con uno o más de compuestos de ácido monocarboxílico (D) y/o compuestos de monoalcohol (C).

Según una primera variante de la invención, el poliéster inerte no está protegido terminalmente ni funcionalizado.

Según una segunda variante de la invención, los poliésteres inertes se hacen reaccionar además con estos uno o varios compuestos monocarboxílicos, monoalcoholes y/o policarboxílicos libres de cloro (E). Las resinas de poliéster inertes (II) se pueden preparar de diversas maneras. Primero se prepara un poliéster inerte terminado en OH, que luego se hace reaccionar con uno o más compuestos monocarboxílicos (D). Primero se prepara un poliéster terminado en COOH inerte, que luego se hace reaccionar adicionalmente con uno o más compuestos de monoalcohol (C). Alternativamente, todos los ingredientes se mezclan para reaccionar en un sistema de un solo recipiente.

Son ejemplos de compuesto de monoalcohol (C) adecuados que se pueden usar: metanol; etanol; isopropanol; n-propanol; sec-butanol; iso-butanol; n-butanol; terc-butanol; alcohol metil-amílico; 2-metil-1-butanol; ciclohexanol; o mezclas de cualquiera de estos. También se pueden utilizar éteres de glicol tales como éter monometílico de propilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, éter t-butílico de propilenglicol, éter monopropílico de etilenglicol, éter monopropílico de propilenglicol, éter isobutílico de propilenglicol, éter monobutílico de propilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, o mezclas de cualquiera de estos.

Son ejemplos de compuestos de ácido monocarboxílico (D) adecuados que pueden usarse ácido benzoico y ácido benzoico sustituido, o cualquier combinación de los mismos. Ejemplos de ácido benzoico sustituido incluyen ácido terc-butilbenzoico (tal como ácido 4-terc-butilbenzoico, ácido 3-terc-butilbenzoico o ácido 2-terc-butilbenzoico), ácido naftalenocarboxílico, ácido 4-dimetilaminobenzoico, ácido 2-(4-ácido clorobenzoil)benzoico, ácido o-benzoilbenzoico, ácido 2-(4-fenilbenzoil)benzoico o cualquier mezcla de los mismos.

Los poliésteres inertes (II) de la invención pueden tener un peso molecular promedio en número (Mn) de entre 500 y 5.000 Dalton. Los poliésteres inertes (II) de la invención pueden tener un peso molecular promedio ponderal (Mw) de entre 1.000 y 10.000 Dalton.

Los pesos moleculares (Mn o Mw) normalmente se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), normalmente utilizando patrones de poliestireno. Lo más habitual es que Mn y Mw se midan mediante GPC como se describe a continuación.

Basándose en la cantidad total de compuestos (I), (II) y (III), la cantidad de poliésteres (II) inertes en el aglutinante en general está comprendida entre 15 y 85%, preferiblemente entre 20 y 80% en peso (% p.). Más normalmente, este porcentaje es al menos 30% en peso, más preferiblemente al menos 40% en peso. En general, su cantidad no es superior a 70% en peso, más preferiblemente no es superior a 60% en peso.

Preferiblemente, el material curado que comprende los poliésteres inertes (II) de la invención tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) que varía entre 35 y 100°C, medida mediante el método DMA de ASTM D7028-07. Normalmente, la Tg es de al menos 40°C, a menudo de al menos 50°C. Normalmente, la Tg es como máximo 160°C, más preferiblemente como máximo 120°C.

El contenido en cloro del poliéster clorado (II) está comprendido preferiblemente entre 5 y 75% del peso del poliéster clorado (II) sin diluir. El contenido de cloro es preferiblemente de al menos 10%, más preferiblemente al menos 15%. El contenido en cloro asciende preferiblemente como máximo a 50%, preferiblemente como máximo a 30%. Una mayor cloración aumenta el coste de la materia prima. Además, la cantidad de cloro está limitada según la estructura química del reactivo. Las composiciones según la invención pueden comprender opcionalmente otras resinas inertes (IV), que no participan en la reacción de polimerización como las descritas, por ejemplo, en los documentos WO2002/38688, WO2005/085369, WO2008/015474, WO2008/004002, EP1411077 y US5919834. Por "otro" se entiende diferente del poliéster clorado inerte (II). Ejemplos de tales resinas inertes opcionales (IV) incluyen normalmente hidrocarburos (tales como resinas de hidrocarburos basados en estireno), alcoholes alílicos de estireno, acrílicos (tales como (co)polímeros acrílicos), resinas de (poli)uretano, resinas de acetato de polietileno y vinilo, resinas de cloruro de polivinilo, resinas de poliolefina clorada y/o resinas cetónicas. En el documento WO2012/136591 se describen ejemplos particularmente preferidos de resinas inertes (IV) adecuadas. Preferiblemente, la resina inerte (IV) es un poliéster inerte que no contiene isosorbida u otros componentes básicos de éter cíclico. Para ver algunos ejemplos,

véase, por ejemplo, el documento WO2012/136588.

5 La cantidad total de tales resinas inertes opcionales (IV) o mezclas de las mismas normalmente no es superior a 30% en peso, preferiblemente esta cantidad no es superior a 20% en peso, más preferiblemente esta cantidad no es superior a 10% en peso, basado en el peso total de resinas inertes (II) y (IV). Más en particular, la composición de la invención puede estar sustancialmente exenta de resinas inertes (IV).

Por sustancialmente libre se entiende que su cantidad es como máximo de 10% en peso, normalmente como máximo de 5% en peso con respecto al peso total de la composición. En una realización particular de la invención, no están presentes resinas inertes (IV) adicionales en la composición.

10 Basándose en la cantidad total de (I), (II), (III) y (IV), la cantidad total de resinas inertes (II) y (IV) en general está entre 20 y 80% en peso. Más normalmente, este porcentaje es al menos de 30%, más preferiblemente al menos de 40%. En general, su cantidad no supera el 75%, más preferiblemente no supera el 55% en peso.

Las cantidades (en % p.) de componentes que pertenecen a la parte de poliéster de la composición, es decir; la parte que contiene resina inerte (II) y resina inerte opcional (IV), son preferiblemente las siguientes:

15 Poliol cíclico: preferiblemente al menos 5%, preferiblemente como máximo 100% en peso del peso total de todos los polioles presentes en el componente (II) + componente (IV),

Otro poliol: preferiblemente al menos 5%, preferiblemente como máximo 95% en peso del peso total de todos los polioles presentes en el componente (II) + componente (IV),

Poliácido o anhídrido clorado: preferiblemente al menos 5% en peso, preferiblemente como máximo 100% de todos los poliácidos presentes en el componente (II) + componente (IV).

20 Otros poliácidos/anhídridos no clorados: preferiblemente más de 0% en peso, preferiblemente como máximo 95% del peso total de poliácidos/anhídridos presentes en los componentes (II)+ (IV).

25 La composición curable por radiación según la invención comprende al menos un componente curable por radiación (I) y opcionalmente, un componente curable por radiación adicional (III). Los componentes (I) y (III) comprenden compuestos que tienen grupo(s) etilénicamente insaturados, preferiblemente grupos (met)acrilato, también llamados compuestos (met)acrilados, más preferiblemente compuestos acrilados. Pueden estar en forma de monómeros, oligómeros, polímeros o mezclas de los mismos. Tanto los oligómeros como los polímeros contienen unidades monoméricas repetidas, teniendo un polímero significativamente más unidades monoméricas que un oligómero. Se prefieren aquellos que son líquidos a temperatura ambiente. A continuación se dan algunos ejemplos de compuestos adecuados.

30 El componente curable por radiación adicional opcional (III) comprende no sólo al menos dos grupos etilénicamente insaturados (normalmente grupos acrilato) sino también otro grupo funcional. Preferiblemente, este grupo funcional se elige entre: uretano, éster, éter, epoxi, amino y acrílico. Normalmente, el componente (III) es un polímero o un oligómero.

Ejemplos de oligómeros o polímeros (met)acrilados que se pueden usar en la presente invención como componentes (III) incluyen: (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de uretano, oligómeros (met)acrilados alcoxilados, (met)acrilatos de epoxi, (met)acrilatos aminados, (met)acrílicos (met)acrilados o mezclas de los mismos.

35 Son ejemplos de (met)acrilatos de poliéster adecuados compuestos de aceite de soja epoxidado acrilado como EBECRYL® 860 (allnex), (met)acrilatos de poliéster que contienen ácidos grasos como EBECRYL® 870, EBECRYL® 657, EBECRYL® 450 (allnex) y (met)acrilatos de poliéster como EBECRYL® 800, EBECRYL® 884, EBECRYL® 810 y EBECRYL® 830 (Allnex).

40 Son ejemplos de (met)acrilatos de uretano adecuados EBECRYL® 284, EBECRYL® 264, EBECRYL® 210, EBECRYL® 230, EBECRYL® 1290 (Allnex). Son ejemplos de (met)acrilatos aminados adecuados EBECRYL® 80, EBECRYL® 81, EBECRYL® 83, EBECRYL® 7100, P115 y otros.

45 Los compuestos (III) normalmente tienen un peso molecular (PM), y más en particular un peso molecular promedio ponderal, de 200 a 5.000 Dalton. Normalmente, el PM de estos compuestos es al menos 300 y más preferiblemente al menos 500 Dalton. Normalmente, el PM de estos compuestos es como máximo 2.000 y más preferiblemente como máximo 1.000 Dalton.

Sin embargo, en realizaciones particulares, la composición de la invención está sustancialmente libre de dichos compuestos (III). Por sustancialmente libre se entiende que la cantidad de compuestos (III) en la composición es como máximo 10% en peso, normalmente como máximo 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

50 Sin embargo, lo más habitual es que los compuestos etilénicamente insaturados presentes en la composición estén presentes principalmente como un componente (I) que es líquido a temperatura ambiente y tiene un peso molecular bajo. Estos compuestos suelen denominarse diluyentes reactivos. Suelen tener un peso molecular inferior a 500 Dalton. Normalmente, estos diluyentes reactivos usados como componente (I) son monómeros. Los monómeros utilizados pueden ser (met)acrilatos mono y/o polifuncionales. Se utilizan especialmente las formas acriladas.

Preferiblemente, las composiciones de la invención comprenden al menos un monómero (I) seleccionado de mono(met)acrilatos, di(met)acrilatos y/o tri(met)acrilatos y/o tetraacrilato y/o pentaacrilatos y/o hexaacrilatos.

Los ejemplos de compuestos (I) adecuados incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de iso-octilo, (met)acrilato de n-laurilo, (met)acrilato de octilo/decilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de fenoxietilo, mono(met)acrilato de nonilfenoletoxilato, (met)acrilato de 2-(-2-etoxietoxi)etilo, (met)acrilato de 2-butoxietilo, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol (HDD(M)A), di(met)acrilato de di o tripopilenglicol (DPGD(M)A, TPGD(M)A), di(met)acrilato de neopentilglicol etoxilado y/o propoxilado, tri(met)acrilato de pentaeritritol (PETI(M)A) y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, tri(met)acrilato de trimetilolpropano (TMPT(M)A) y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, tri(met)acrilato de di-trimetilolpropano (diTMPT(M)A), tri(met)acrilato de glicerol y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, el di(met)acrilato de un dianhidrohexitol (como di(met)acrilato de isosorbida) y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, (met)acrilato de fenilglicidiléter y sus derivados etoxilados o/y propoxilados, los (met)acrilatos obtenidos de la esterificación con ácido (met)acrílico de éteres glicidílicos alifáticos, especialmente aquellos en donde la cadena alquílica comprende de 6 a 24 átomos de carbono, más preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono, y/o de ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos saturados e insaturados, especialmente los ésteres glicidílicos de ácidos alquilcarboxílicos de cadena larga en donde la cadena alquílica comprende de 6 a 24 átomos de carbono, más preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono.

Los monómeros (I) preferidos son monómeros di- y/o tri-(met)acrilados tales como di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol (HDD(M)A), di(met)acrilato de di- o tripopilenglicol (DPGD(M)A, TPGD(M)A), tri(met)acrilato de trimetilolpropano (TMPT(M)A) y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, tri(met)acrilato de pentaeritritol (PETI(M)A) y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, tri(met)acrilato de glicerol y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, el di(met)acrilato de un dianhidrohexitol (como di(met)acrilato de isosorbida). Son particularmente preferidos diacrilato de dipopilenglicol (DPGDA), diacrilato de tripopilenglicol (TPGDA) y/o tri(met)acrilato de trimetilolpropano (TMPTA). Otro compuesto preferido (I) es hexaacrilato de dipentaeritritol (DPHA).

El componente de poliéster clorado (II) de la invención normalmente es soluble en el diluyente reactivo (I).

Los monómeros de dilución (I) anteriores, opcionalmente, pueden hacerse reaccionar adicionalmente con una amina para formar un amino (met)acrilato que tiene grupos (met)acrilato residuales libres. Por "residuales libres" se entiende grupos (met)acrilato que permanecen después de la reacción con las aminas. Se prefieren amino(met)acrilatos con dos o tres grupos (met)acrilato por molécula después de la reacción con las aminas. El grupo (met)acrilato es preferiblemente un grupo acrilato.

Los amino(met)acrilatos se pueden añadir como tales a la composición de la invención, pero también se pueden formar *in situ* introduciendo la amina en la mezcla de poliésteres inertes (II) y compuestos (met)acrilados (III). Las aminas utilizadas en esta reacción se seleccionan generalmente de aminas primarias y aminas secundarias. Generalmente se prefieren aminas primarias que comprenden al menos un grupo amino primario (-NH₂) y/o aminas secundarias que comprenden al menos dos grupos amino secundarios (-NH).

Ejemplos de amino (met)acrilatos adecuados incluyen EBECRYL® 7100, EBECRYL® 80, EBECRYL® 81, EBECRYL® 83, EBECRYL® 84, EBECRYL LEO® 10551, EBECRYL LEO® 10552 y EBECRYL LEO® 10553, todos disponibles en allnex.

Los amino (met)acrilatos y los derivados de amina en general pueden actuar como fotoactivadores y mejorar la velocidad de curado en presencia de fotoiniciadores de tipo II y derivados de benzofenona en particular.

Basándose en la cantidad total de los componentes (I), (II) y opcionalmente (III), la cantidad total de compuestos (met)acrilados (I) y (III) se sitúa en general entre 15 y 85% en peso de la composición curable por radiación. Lo más habitual es que este porcentaje sea al menos de 20%. Generalmente su cantidad no es superior a 75%, preferiblemente no es superior a 65% en peso, más preferiblemente no es superior a 60% en peso.

Normalmente, sobre la cantidad total de compuestos curables por radiación ((I) y (III)), la cantidad de monómeros diluyentes está entre 20 y 100% en peso. Más normalmente, este porcentaje es de al menos 50%, más preferiblemente de al menos 80%, generalmente es de 100%.

La viscosidad del aglutinante, más en particular la mezcla compuesta de los compuestos (I), (II) y (III), normalmente varía entre 1.000 y 500.000 mPa.s a 25°C, medida usando un reómetro de tipo cono y placa con un husillo y velocidad de corte adaptados.

Las composiciones según la invención se pueden preparar mediante cualquier método adecuado para ello. Generalmente se preparan disolviendo el componente de poliéster clorado (II) y, cuando esté presente (III), en al menos parte de los compuestos (met)acrilados (I) añadidos, preferiblemente a una temperatura de al menos 20°C, más preferiblemente de al menos 30°C, lo más preferiblemente de al menos 60°C. La temperatura preferiblemente no supera los 150°C, más preferiblemente no supera los 110°C. Las composiciones según la invención se pueden preparar en presencia de un disolvente orgánico, que posteriormente se elimina de la composición, por ejemplo mediante extracción. Se pueden

añadir otros ingredientes a la composición. Más preferiblemente, no se utilizan disolventes.

Se pueden añadir otros compuestos como pigmentos, agentes dispersantes u otros aditivos, cargas y fotoiniciadores. A menudo se añaden un fotoiniciador y, opcionalmente, un fotoactivador.

5 Generalmente, la composición de la presente invención comprende al menos 10% en peso, más preferiblemente al menos 15% en peso y lo más preferiblemente al menos 20% en peso de compuestos (met)acrilados (I), basado en el peso total de la composición. La cantidad de tales compuestos (I) en la composición normalmente no es superior a 85% en peso, preferiblemente no es superior a 75% en peso y más preferiblemente no es superior a 65% en peso.

10 Generalmente, la composición de la presente invención comprende al menos 20% en peso, más preferiblemente al menos 30% en peso y lo más preferiblemente al menos 40% en peso de las resinas inertes (II) y (IV), basado en el peso total de la composición. La cantidad de resinas inertes (II) y (IV) en la composición normalmente no es superior a 75% en peso, preferiblemente no es superior a 65% en peso y más preferiblemente no es superior a 55% en peso.

Normalmente, las composiciones de la invención comprenden, basado en el peso total de (I), (II), (III) y (IV), entre 15 y 85% en peso de los compuestos (I) y entre 85 y 15% en peso de las resinas inertes (II) y (IV).

15 Generalmente, la composición de la presente invención comprende al menos 30% en peso, más preferiblemente al menos 40% en peso y lo más preferiblemente al menos 50% en peso de las resinas inertes (II), basado en el peso total de la composición.

20 Las composiciones de la invención normalmente se curan mediante irradiación ultravioleta, generalmente en presencia de un fotoiniciador, que puede ser un fotoiniciador polimérico. También pueden curarse mediante irradiación con haces de electrones, permitiendo el uso de composiciones libres de fotoiniciador. Las composiciones según la invención proporcionan un curado extremadamente rápido.

25 Los fotoiniciadores, cuando están presentes, normalmente se añaden en una cantidad de 0,1 a 10 partes en masa por 100 partes en masa de compuestos fotopolimerizables. Los ejemplos de fotoiniciadores adecuados incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, un fotoiniciador de tipo arilcetona (tal como una acetofenona, una benzofenona, una alquilaminobenzofenona, un bencilo, una benzoína, un éter de benzoína, un dimetilcetal de benzoína, un benzoato de benzoilo o un éster de [alfa]-aciloxima), un iniciador de fotopolimerización que contiene azufre (tal como un sulfuro o una tioxantona), un óxido de acilfosfina (tal como un óxido de acildiarilfosfina) u otros iniciadores de fotopolimerización. El iniciador de fotopolimerización se puede usar como una mezcla de al menos dos tipos del mismo en combinación. Además, el iniciador de fotopolimerización se puede usar en combinación con un fotosensibilizador tal como una amina.

30 Alternativamente, o además, las composiciones de la invención pueden comprender al menos un iniciador de polimerización radical tal como peróxido de benzoilo, peróxido de metil ciclohexanona, hidroperóxido de cumeno, peróxido de diisopropilbenceno, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-butilo y similares.

35 Las composiciones de la invención pueden comprender además, si el caso lo requiere, al menos uno de los siguientes: un absorbente de ultravioleta, un fotoestabilizador, un antioxidante, un inhibidor de polimerización térmica, un agente nivelador, un agente desespumante, un espesante, un agente inhibidor de la sedimentación, un pigmento (pigmento colorante orgánico, pigmento inorgánico), un tinte colorante, un absorbente de infrarrojos, un abrillantador fluorescente, un dispersante, un agente antiestático, un agente antivaho y/o un agente de acoplamiento.

40 En una realización particular de la invención, la composición es una composición de revestimiento. Las composiciones de revestimiento pueden ser transparentes (por ejemplo, lacas o barnices) o pigmentadas. Las composiciones de revestimiento de la invención se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones y sobre una amplia variedad de sustratos y artículos, incluidos artículos moldeados.

Los sustratos que pueden tratarse o revestirse con composiciones de la invención incluyen metal, madera, papel, hormigón, plásticos (porosos y no porosos), vidrio, así como superficies de revestimiento. Los artículos o materiales a los que se aplica la composición de revestimiento pueden contener ya, por ejemplo, una o más capas de revestimiento (por ejemplo, los artículos o materiales pueden contener ya una imprimación o una capa base).

45 Las composiciones de revestimiento de la invención se pueden aplicar, en particular, sobre papel, madera, metal, hormigón y plástico.

Las composiciones de la invención, en particular, mostraron una excelente adherencia sobre plásticos, incluyendo policloruro de vinilo (PVC), polipropileno (PP), BOPP (polipropileno biorientado), policarbonato, polietileno, tereftalato de polietileno (PET), copolímeros de acrilonitrilo butadieno estireno, etc.

50 Una composición de la invención se puede utilizar para tinta o barniz de sobrepresión. También se puede utilizar como adhesivo. La tinta puede ser una tinta utilizada en aplicaciones litográficas, flexográficas o de inyección de tinta. Las tintas de la invención se pueden utilizar en la industria del envasado.

El tiempo y las condiciones de curado pueden variar según los constituyentes de la composición, el espesor de la película de revestimiento y la fuente de rayos de energía activa utilizada. Normalmente el curado se consigue mediante irradiación

durante aproximadamente 0,1 a aproximadamente 60 segundos. Además, con el fin de completar la reacción de curado, se puede llevar a cabo un tratamiento térmico después de la irradiación con rayos de energía activa.

5 Las composiciones de la invención se pueden aplicar mediante cualquier técnica adecuada utilizada en la técnica que incluye, pero sin que ello pretenda ser limitante, revestimiento con brocha, revestimiento por inmersión, revestimiento con rodillo, revestimiento por cortina, revestimiento por pulverización, revestimiento al vacío, impresión flexográfica, impresión por huecogrado, impresión litográfica, impresión por inyección de tinta, etc.

Las composiciones de la invención normalmente tienen una viscosidad a 60°C en el intervalo de 400 a 40.000 mPa s. Más preferiblemente, la viscosidad a esta temperatura está en el intervalo de 400 a 20.000 mPa s, lo más preferiblemente de 400 a 10.000 mPa s.

10 Aunque se pueden usar disolventes, las composiciones de la invención normalmente comprenden como máximo 0,1% en peso de disolventes. Habitualmente esta cantidad asciende como máximo a 0,01% en peso, más preferiblemente como máximo a 0,001% en peso.

15 Las composiciones según la invención después del curado permiten además obtener una excelente adherencia sobre diversos sustratos orgánicos e inorgánicos tales como plástico, metal, vidrio, madera, papel, en combinación con una alta velocidad de curado y una baja viscosidad. En particular, la adherencia sobre sustratos plásticos como películas de polipropileno, polipropileno biorientado, polietileno, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, poliéster y poliamida puede ser excelente. Los plásticos pueden ser de cualquier tipo, p. ej., de tipo tejido o no tejido, pueden ser porosos o permeables, etc. El plástico puede ser rígido pero preferiblemente es flexible.

20 Una ventaja de las composiciones de la invención es que permiten obtener una buena adherencia, p. ej., sobre plásticos sin necesidad de una (u otra) imprimación de adherencia. La posibilidad de injertar grupos funcionales en la resina de poliéster (II) puede mejorar aún más la adherencia y la reactividad.

La humectación del pigmento es excelente, lo que hace que las composiciones de la invención sean útiles como vehículo de tinta para la preparación de tintas, en particular tintas para huecogrado, para aplicaciones litográficas, serigráficas y flexográficas.

25 Las composiciones de la invención son particularmente adecuadas para imprimir sobre una amplia variedad de sustratos de etiquetas, envases y gráficos rígidos y flexibles, así como la mayoría de los plásticos, vidrio y láminas metálicas. Las composiciones de la invención son muy adecuadas para aplicaciones de huecogrado, flexografía y litografía. Son más adecuadas como tintas flexográficas para aplicaciones de banda estrecha, media y ancha. Además, también son muy adecuadas como tintas litográficas.

30 Por tanto, la composición de la presente invención es útil como vehículo de tinta para la preparación de tintas. De este modo se pueden añadir ingredientes típicos utilizados en la preparación de tintas (pasta o líquido). Estos compuestos se seleccionan generalmente de pigmentos, fotoiniciadores, cargas y aditivos orgánicos e inorgánicos.

35 Los pigmentos que se pueden utilizar en las composiciones de la invención son, por ejemplo, todos los pigmentos utilizados en tintas en pasta o tintas líquidas. Puede encontrar una lista de dichos pigmentos en el Índice de Colores. Los pigmentos se usan preferiblemente de 0 a 60% en peso del peso total de la composición, más preferiblemente de 1 a 50% en peso. Los pigmentos comerciales útiles son, por ejemplo: Process Yellow 13 (Diarylide Yellow-Irgalite BAW de Ciba, Permanent GR de Clariant), Process Magenta Pigment 57 (Bona Calcium-Ilobona 4BY de Sun, Irgalite SMA de IGM), Process Blue 15.3 (Ftalocianina de cobre-Irgalite GLO de IGM, Hostaperm Blue B2G de Clariant), Process Black 7 (Negro de carbono oxidado-Special Black 250, Special Black 350 de Degussa).

40 Los fotoiniciadores utilizables en las composiciones de la invención son bien conocidos en la técnica. Pueden seleccionarse de α -hidroxicetonas, α -aminocetonas, bencildimetil-cetales, acilfosfinas, derivados de benzofenona, tioxantonas y mezclas de estos. Se utilizan de 0 a 15% en peso. Generalmente, los fotoactivadores se eligen entre derivados de amina y amino(met)acrilatos tales como EBECRYL® P115, EBECRYL® P116, EBECRYL® 7100, EBECRYL® 80, EBECRYL® 81, EBECRYL® 83, EBECRYL® 84, EBECRYL LEO® 10551, EBECRYL LEO® 10552 y
45 EBECRYL LEO® 10553, todos disponibles en allnex. En general, se añaden fotoiniciadores y posiblemente también fotoactivadores si las composiciones se endurecen mediante luz ultravioleta. Sin embargo, las composiciones también pueden curarse mediante rayos de electrones y, en este caso, no es necesario añadir ningún fotoiniciador o fotoactivador a la composición. Además, ventajosamente, es necesario añadir menos fotoiniciador a la composición cuando está presente en la composición un resto con actividad fotoiniciadora. Por ejemplo, se puede injertar un
50 derivado de benzofenona sobre el poliéster inerte de la invención.

Los aditivos suelen ser los que se utilizan habitualmente en las tintas, tales como estabilizadores, agentes humectantes de sustratos, agentes antiespumantes, agentes dispersantes, etc. La cantidad total de esos aditivos no suele superar el 10%.

55 Se pueden utilizar productos tales como carbonato de calcio, talco (silicato de magnesio), arcilla de caolín (silicato de aluminio), sulfato de bario, hidróxido de aluminio y dióxido de silicio. La cantidad de cargas es generalmente de 0 a 15% en peso del peso total de la composición.

La composición según la invención comprende, basado en el peso total de la composición, de 20 a 70% en peso del aglutinante (que contiene los componentes (I), (II), (III) y (IV)), de 0 a 50% en peso de pigmentos, y de 0 a 50% en peso de uno o más ingredientes habituales seleccionados de aditivos, cargas, fotoiniciadores y similares. Normalmente, las composiciones de la invención comprenden, basado en el peso total de la composición, al menos 20% en peso del aglutinante, a menudo al menos 40% en peso de aglutinante.

Un aspecto de la invención se refiere a composiciones de revestimiento y, en particular, tintas y barnices que comprenden la composición aglutinante como se ha descrito anteriormente. Se proporcionan tintas y barnices que se preparan a partir de las composiciones aglutinantes de la invención. La invención también se refiere a un proceso para la preparación de tintas, en particular tintas flexográficas, litográficas y serigráficas, en donde se utiliza una composición aglutinante según la invención.

Las tintas flexográficas generalmente se fabrican en 2 etapas, la etapa de dispersión del pigmento y la etapa de penetración. La composición según la invención se puede utilizar en una o ambas de estas etapas. La composición según la invención se utiliza preferiblemente como aglutinante al menos en la primera etapa. En la primera etapa, los pigmentos y opcionalmente un fotoiniciador, cargas y/o aditivos se añaden al menos a parte de la composición que comprende la resina (II), la resina (IV) y los compuestos (met)acrilados ((I) y (III)). Se mezclan y luego se dispersan en un rodillo triple o molino de bolas. Podrían ser necesarias algunas pasadas para lograr una buena dispersión. Los pigmentos que son difíciles de dispersar generalmente requieren un mayor número de pasadas. Las composiciones según la invención que muestran una buena humectación de los pigmentos permiten limitar el número de pasadas adicionales.

La composición, por ejemplo una tinta acabada, tiene preferiblemente una viscosidad superior a 300 mPa.s medida a una velocidad de cizalla de 2500 s⁻¹ a 25°C (medida usando un reómetro de tipo cono y placa con un diámetro de cono de 25 mm y a un ángulo de 1° para el cono). La medición generalmente se realiza midiendo una curva de flujo con una velocidad de corte controlada que varía entre D = 0,1 s⁻¹ y D = 2500 s⁻¹ a 25°C.

La tinta acabada tiene preferiblemente una viscosidad medida como antes de al menos 500 mPa.s. La viscosidad de la composición final generalmente no es superior a 8000 mPa.s, preferiblemente no es superior a 4000 mPa.s (a 25°C y 2500 s⁻¹).

Luego, la tinta terminada se imprime sobre el sustrato. A continuación, la película de tinta se puede curar bajo una lámpara UV, por ejemplo a 120 W/cm y 50 m/min. Es posible que sean necesarias algunas pasadas para curar la tinta si el aglutinante no es lo suficientemente reactivo.

Un aspecto de la invención se refiere al uso de una composición de la invención para la fabricación de una tinta, un adhesivo o un revestimiento (incluido un barniz de sobreimpresión).

Otro aspecto de la invención se refiere a una matriz compuesta (transparente o pigmentada) que comprende al menos una composición según la invención y al menos un material de refuerzo. El material de refuerzo utilizado puede ser fibroso o no fibroso. Ejemplos de materiales no fibrosos incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, trihidrato de alúmina, sulfato de bario, carbonato de calcio, arcilla, microesferas de vidrio, caolín, cargas metálicas, negro de carbono, mica, cargas orgánicas (harina de madera, mazorcas de maíz, cáscaras de arroz/cacahuete y cáscaras de nuez), sílices, talco, wollastonita y otros materiales de tamaño nanométrico. Ejemplos de materiales fibrosos incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, fibras de boro, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras cerámicas, fibras de vidrio, fibras naturales (tales como, pero sin que ello pretenda ser limitante, cáñamo, yute, lino, kenaf, fibras de hojas) o fibras sintéticas como se describe en los documentos US 8012573, EP2226171, US 7250209. A menudo se utiliza una carga de vidrio como material de refuerzo. Ejemplos de cargas de vidrio adecuadas incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, fibras de vidrio, telas de vidrio, telas de vidrio no tejidas y otras telas de fibra de vidrio, perlas de vidrio, escamas de vidrio, polvos de vidrio, especies de vidrio molidas, etc. Entre ellas, se prefieren fibras de vidrio, telas de vidrio y telas de vidrio no tejidas en vista de que son muy eficaces para reducir el coeficiente de expansión lineal. Las telas de vidrio son las más preferidas.

La invención también se refiere a las composiciones poliméricas que se pueden obtener curando la composición curable por radiación, así como a sustratos o artículos que se revisten parcial o totalmente con la composición polimérica.

La invención también se refiere a un proceso para revestir un artículo o un sustrato que comprende la etapa de aplicar sobre al menos una superficie de dicho artículo o de dicho sustrato la composición de la invención, seguido del curado de la capa aplicada. La composición de la invención se puede aplicar directamente sobre dicho sustrato o dicho artículo sin necesidad de una imprimación de adherencia. En algunos casos puede preferirse un tratamiento físico (p. ej., corona) y/o un tratamiento químico antes de aplicar la composición curable por radiación. La composición de la invención se puede aplicar en una o más capas de entre 0,5 y 10 μm mediante un proceso flexográfico, un proceso litográfico, huecograbado, serigrafía, tipografía, un revestidor de rodillo, un revestidor de cortina. Preferiblemente, se aplica mediante un proceso flexográfico. El material o superficie que se va a revestir puede comprender plástico, en particular puede estar hecho de plástico, incluido un plástico no polar. El plástico puede ser flexible o rígido.

Además se proporciona también un método para mejorar la adherencia de una tinta curable por radiación a un sustrato en un proceso de impresión, comprendiendo dicho método la etapa de aplicar una composición de la invención (más en particular una tinta de la invención) a una superficie del sustrato, seguido de una etapa de curado por radiación,

normalmente radiación ultravioleta. La composición de la invención se puede aplicar en una o más capas de entre 0,5 y 10 µm mediante un proceso flexográfico, un proceso litográfico, huecograbado, serigrafía, tipografía, un revestidor de rodillo, un revestidor de cortina. Preferiblemente, se aplica mediante un proceso flexográfico. El material o superficie que se va a revestir puede comprender plástico, en particular puede estar hecho de plástico, incluido un plástico no polar. El plástico puede ser flexible o rígido. Una ventaja de este proceso es que la composición de la invención se puede aplicar directamente sobre el sustrato. En otras palabras, no es necesario aplicar primero ninguna capa de imprimación. Normalmente, el sustrato es un sustrato de envasado o etiqueta para contacto indirecto con alimentos.

Otro aspecto más de la invención se refiere al uso de una composición de la invención como promotor de la adherencia de tintas sobre un plástico, por ejemplo un envase de plástico. El envase puede ser un envase para alimentos tal como un envase para alimentos para contacto indirecto con alimentos.

La invención también se refiere a un gráfico flexible, más en particular un sustrato de envasado o etiqueta, que se imprime con una composición (más en particular una tinta) según la invención. El envase puede ser un envase para alimentos tal como un envase para alimentos para contacto indirecto con alimentos.

Otro aspecto más de la invención se refiere al uso de una composición de la invención como imprimación sobre un sustrato difícil, p. ej., plástico o metal. El sustrato puede ser plástico o un material que contiene plástico, en particular puede ser un envase. El envase puede ser un envase para alimentos tal como un envase para alimentos para contacto indirecto con alimentos.

La invención también puede caracterizarse por uno o más de los siguientes:

- La composición curable por radiación como se ha definido anteriormente, en donde el componente de polioli (A) comprende adicionalmente un compuesto de polioli alifático acíclico (Aii), que incluye opcionalmente, al menos una función éter.
- La composición curable por radiación como se ha definido anteriormente, en donde el componente de polioli (A) comprende al menos 5% en peso de uno o más polioles cíclicos (Ai).
- La composición curable por radiación como se ha definido anteriormente, en donde el componente de polioli (A) comprende al menos 20% en peso de uno o más polioles cíclicos (Ai).
- La composición curable por radiación como se ha definido anteriormente, en donde el compuesto de polioli cíclico (Ai) comprende 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM).
- La composición curable por radiación como se ha definido anteriormente, en donde el compuesto (Bi) comprende ácido cloréndico.
- La composición curable por radiación como se ha definido anteriormente, en donde el compuesto de ácido policarboxílico (E) comprende ácido ftálico.
- La composición curable por radiación como se ha definido anteriormente, en donde la razón de equivalentes de grupos hidroxilo a grupos carboxilo es superior a 1,0.
- La composición curable por radiación como se ha definido anteriormente, en donde el poliéster clorado (II) tiene un peso molecular promedio en número comprendido entre 500 y 5.000 Dalton.
- La composición curable por radiación como se ha definido anteriormente, en donde el compuesto etilénicamente insaturado (I) comprende al menos un compuesto (met)acrilado seleccionado de di(met)acrilatos y/o tri(met)acrilatos y/o tetra(met)acrilatos y/o penta(met)acrilatos y/o hexa(met)acrilatos.
- La composición curable por radiación como se ha definido anteriormente, que comprende al menos 10% en peso del componente de poliéster clorado (II).
- La composición curable por radiación como se ha definido anteriormente, que comprende al menos un aditivo elegido entre la siguiente lista: fotoiniciador, pigmento, agente humectante, dispersante de pigmento, agente nivelador, inhibidor, agente dispersante, estabilizador, agente antiespumante, carga.
- La composición curable por radiación como se ha definido anteriormente, que comprende un componente curable por radiación adicional (III) que comprende un compuesto oligomérico que tiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados curables por radiación y una cadena principal que comprende uno o más de los siguientes grupos: éster, éter, uretano epoxi, grupo amino acrílico.
- Una composición de adhesivo, revestimiento, tinta o barniz que comprende una composición curable por radiación como se ha definido anteriormente.

- Un artículo revestido, parcial o totalmente, con una composición curable por radiación como se ha definido anteriormente.

La invención se describirá ahora con más detalle en los siguientes ejemplos, que de ninguna manera pretenden ser limitativos.

- 5 A lo largo de la invención y, en particular en los ejemplos, se han aplicado los siguientes métodos de medición.

Determinación del peso molecular mediante GPC: una pequeña porción de la muestra se disuelve en tetrahidrofurano (THF) y se inyecta en un cromatógrafo de líquidos (Merck-Hitachi L7100) equipado con una columna 3xPLgel Mixed-D LS de 5 µm de 300 x 7,5 mm. Normalmente se añaden patrones de poliestireno (normalmente en el intervalo de peso molecular 200-400.000 g/mol) como patrones internos. Los componentes de la muestra se separan mediante las columnas GPC en función de su tamaño molecular en disolución y se detectan mediante un detector de índice de refracción. Los datos normalmente se recopilan y procesan mediante el software Cirrus GPC de Polymer Laboratories.

- 10

Velocidad de curado: velocidad máxima de la correa bajo una lámpara UV dada, dando una película completamente curada, medida mediante frotaciones con disolvente (ADR: frotaciones dobles con acetona). Se requiere un mínimo de 50 ADR para obtener un revestimiento completamente curado con un rendimiento óptimo.

- 15 Viscosidad: Viscosidad de cono y placa a una temperatura dada, generalmente 25°C, y una velocidad de rotación determinada del husillo, también denominada velocidad de corte.

Índice de brevedad (SI): Relación de viscosidad a una velocidad de corte de 2,5/2500 1/s.

Brillo: El brillo se mide por medio de un aparato TRI-MICROGLOSS 20-60-85 SHEEN. Las medidas se realizan con una geometría de 60°.

- 20 Adherencia: se aplica una película de 1,2 µm sobre el sustrato probado y se expone a radiaciones UV de una lámpara de mercurio de presión media no focalizada de 120 W/cm a una velocidad de 60 m/min y se cura completamente como se describe en el método de reactividad. Se presiona un hilo de cinta adhesiva (Tesa 4104) sobre la superficie y se desgasifica la capa intermedia. Luego se quita la cinta. En función del % de superficie eliminada por la cinta, se obtiene un valor de adherencia: 0 (100% de los cuadrados eliminados), 1 (65-35% de los cuadrados eliminados), 2 (35-15% de los cuadrados eliminados), 3 (15-5% del cuadrado eliminado), 4 (menos del 5% de los cuadrados eliminados), 5 (0%).

- 25

Índice de acidez: El índice de acidez (o valor de acidez) se mide según el método American Standard (ASTM) D 974-64 y se expresa en mg KOH/g de producto.

Índice de hidroxilo: El índice de hidroxilo (o valor de OHN) se mide según ASTM E 222-73 y se expresa en mg KOH/g de producto.

- 30 Pegajosidad: la pegajosidad es la fuerza necesaria para dividir una película de tinta entre dos rodillos mediante el uso de un comprobador de pegajosidad conectado a un baño de agua termostático. Se utilizaron las siguientes condiciones y equipos: comprobador de pegajosidad con baño de agua a 30°C durante al menos 30 min. Aplicar 0,3 cc de tinta uniformemente en el rodillo delantero (distribución) del comprobador de pegajosidad. Poner el rodillo delantero y el rodillo superior (medidor) en contacto con el rodillo central (impulsor) y distribuir la tinta durante 20 segundos a una velocidad de 50 m/min. Registrar el valor final de pegajosidad. Aumentar la velocidad a 100 m/min y mantenerla durante 20 segundos. Aumentar la velocidad a 150 m/min y mantenerla durante 20 segundos. Aumentar la velocidad a 200 m/min y mantenerla durante 20 segundos. Aumentar la velocidad a 250 m/min y mantenerla durante 20 s. Aumentar la velocidad a 300 m/min y mantenerla durante 20 segundos. Aumentar la velocidad a 350 m/min y mantenerla durante 20 segundos. Registrar el valor final de pegajosidad.

- 35

- 40 Contenido de cloro: El peso del cloro proveniente del anhídrido clorado cargado (calculado por el % teórico de cloro en la molécula de anhídrido clorado) se divide por el peso total del poliéster inerte final. El peso total del poliéster sin diluir se determina descargando el poliéster y pesándolo antes de la dilución.

Preparación del aglutinante

Ejemplo 1 (CHDM, contenido de Cl 24,6%):

- 45 Se cargaron 152 g de dietilenglicol, 246 g de anhídrido ftálico, 618 g de anhídrido clorédico y 466 g de ciclohexano dimetanol en un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador, un termopar unido a un termostato, un tubo de entrada de gas, una conexión a vacío y una columna de destilación. Luego se calentó la mezcla a una temperatura de aproximadamente 165°C. La policondensación continuó hasta que ya no se destiló más agua. Se aplicó presión reducida alcanzando gradualmente un vacío de -900 mmHg mientras se disminuía el índice de acidez.
- 50 Al alcanzar un índice de acidez de 50 mg KOH/g (DIN_EN_ISO_2114), se realizó una corrección en ácido o diol basándose en el delta entre el índice de acidez y el índice de hidroxilo (DIN_53240_T2) cuando el índice de acidez es inferior a 20 mg KOH/g (normalmente después de 5-12 horas de reacción), se enfrió a 70°C diluyendo en 950 gramos de monómero reactivo (TMPTA). Se descargaron y recargaron 1425 g del poliéster sin diluir mientras se diluía en 950

ES 2 989 927 T3

gramos de monómero reactivo (TMPTA). El poliéster inerte así obtenido tenía un índice de hidroxilo de 130 mg de KOH/g. El Mw del poliéster así obtenido fue de 1320 g/mol. La viscosidad del poliéster diluido tenía un valor de 1.310 mPa s (medida con un equipo MCR a 60°C).

Ejemplo 2 (CHDM, mayor peso molecular, contenido de Cl 17%):

- 5 Se cargaron 199 g de dietilenglicol, 346 g de anhídrido ftálico, 325 g de anhídrido cloréndico y 236 g de ciclohexano dimetanol en un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador, un termopar unido a un termostato, un tubo de entrada de gas, una conexión a vacío y una columna de destilación. Luego se calentó la mezcla a una temperatura de aproximadamente 177°C. La policondensación continuó hasta que ya no se destiló más agua. Se aplicó presión reducida alcanzando gradualmente un vacío de -900 mmHg mientras se disminuía el índice de acidez.
- 10 Al alcanzar un índice de acidez de 50 mg KOH/g (DIN_EN_ISO_2114), se realizó una corrección en ácido o diol basándose en el delta entre el índice de acidez y el índice de hidroxilo (DIN_53240_T2) cuando el índice de acidez es inferior a 20 mg KOH/g (normalmente después de 9-16 horas de reacción), se enfrió a 70°C y se descargaron y recargaron 1048 g del poliéster sin diluir mientras se diluía en 695 gramos de monómero reactivo (TMPTA).

15 El poliéster inerte así obtenido tenía un índice de hidroxilo de 50 mg de KOH/g. El Mw del poliéster así obtenido fue de 2.685 g/mol. La viscosidad del poliéster diluido tenía un valor de 1.750 mPa s (medida con un equipo MCR a 60°C).

Ejemplo 3 (CHDM, mayor peso molecular, contenido de Cl 25,7%):

- 20 Se cargaron 380 g de dietilenglicol, 480 g de anhídrido ftálico, 1000 g de anhídrido cloréndico y 450 g de ciclohexano dimetanol en un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador, un termopar unido a un termostato, un tubo de entrada de gas, una conexión a vacío y una columna de destilación. Luego se calentó la mezcla a una temperatura de aproximadamente 177°C. La policondensación continuó hasta que ya no se destiló más agua. Se aplicó presión reducida alcanzando gradualmente un vacío de -900 mmHg mientras se disminuía el índice de acidez.
- 25 Al alcanzar un índice de acidez de 50 mg KOH/g (DIN_EN_ISO_2114), se realizó una corrección en ácido o diol basándose en el delta entre el índice de acidez y el índice de hidroxilo (DIN_53240_T2) cuando el índice de acidez es inferior a 20 mg KOH/g (normalmente después de 9-16 horas de reacción), se enfrió a 70°C y se descargaron y recargaron 2.203 g del poliéster sin diluir mientras se diluía en 1468 gramos de monómero reactivo (TMPTA).

El poliéster inerte así obtenido tenía un índice de hidroxilo de 60 mg de KOH/g. El Mw del poliéster así obtenido fue de 2.120 g/mol. La viscosidad del poliéster diluido tenía un valor de 1.820 mPa s (medida con un equipo MCR a 60°C).

Ejemplo 1 Comparativo (1R, comparativo, HBPA, sin CHDM, contenido de Cl 20,3%, similar al poliéster acrilato EBECRYL®436):

- 30 Se cargaron 78,4 g de dietilenglicol, 127,6 g de anhídrido ftálico, 319 g de anhídrido cloréndico y 403,8 g de bisfenol A hidrogenado en un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador, un termopar unido a un termostato, un tubo de entrada de gas, una conexión a vacío y una columna de destilación. Luego se calentó la mezcla a una temperatura de aproximadamente 165°C. La policondensación continuó hasta que ya no se destiló más agua. Se aplicó presión reducida alcanzando gradualmente un vacío de -900 mmHg mientras se disminuía el índice de acidez.
- 35 Al alcanzar un índice de acidez de 60 mg de KOH/g, se realizó una corrección en ácido o diol basándose en el delta entre el índice de acidez y el índice de hidroxilo (DIN_53240_T2) cuando el índice de acidez es inferior a 50 mg de KOH/g (normalmente después de 5 a 12 horas de reacción), se enfrió a 70°C. Se descargaron y recargaron 892 g del poliéster sin diluir mientras se diluía en 610 g de monómero reactivo (TMPTA).

40 El poliéster inerte así obtenido tenía un índice de hidroxilo de 140 mg de KOH/g. El Mw del poliéster así obtenido fue de 920 g/mol. La viscosidad del poliéster diluido tenía un valor de 1.453 mPa s (medida con un equipo MCR a 60°C).

Ejemplo 2 Comparativo (2R, comparativo, isosorbida, sin CHDM):

- 45 Se cargaron 303 g de dietilenglicol, 494 g de anhídrido ftálico, 1.235 g de anhídrido cloréndico y 945 g de isosorbida en un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador, un termopar unido a un termostato, un tubo de entrada de gas, una conexión a vacío y una columna de destilación. Luego se calentó la mezcla a una temperatura de aproximadamente 165°C. La policondensación continuó hasta que ya no se destiló más agua. Se aplicó presión reducida alcanzando gradualmente un vacío de -900 mmHg mientras se disminuía el índice de acidez. Al alcanzar un índice de acidez de 50 mg de KOH/g, se realizó una corrección en ácido o diol basándose en el delta entre el índice de acidez y el índice de hidroxilo (DIN_53240_T2) cuando el índice de acidez es inferior a 20 mg de KOH/g (normalmente después de 5 a 12 horas de reacción). Se enfrió a 70°C y se descargaron y recargaron 2.843 g del poliéster sin diluir mientras se diluía en 1900 g de monómero reactivo (TMPTA).
- 50

El poliéster inerte así obtenido tenía un índice de hidroxilo de 160 mg de KOH/g. El Mw del poliéster así obtenido fue de 1.200 g/mol. La viscosidad del poliéster diluido fue 1.420 mPa s (medida con equipo MCR a 60°C).

Ejemplo 3 Comparativo (3R, comparativo, sin BPA, sin CHDM):

(sin poliol cíclico) Se cargaron 500 g de etilenglicol, 81 g de trimetilolpropano, 706 g de anhídrido cloréndico, 393 g de

5 ácido isoftálico y 471 g de ácido ftálico en un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador, un termopar unido a un termostato, un tubo de entrada de gas, una conexión a vacío y una columna de destilación. Luego se calentó la mezcla a una temperatura de aproximadamente 165°C. La policondensación continuó hasta que ya no se destiló más agua. Se aplicó presión reducida alcanzando gradualmente un vacío de -900 mmHg mientras se disminuía el índice de acidez. Al alcanzar un índice de acidez de 50 mg de KOH/g, se realizó una corrección en ácido o diol basándose en el delta entre el índice de acidez y el índice de hidroxilo (DIN_53240_T2) cuando el índice de acidez estaba por debajo de 25 mg de KOH/g (normalmente después de 5 a 12 horas de reacción). Se enfrió a 70°C y se descargaron y recargaron 2.068 g del poliéster sin diluir mientras se diluía en 1300 gramos de monómero reactivo (TMPTA).

10 El poliéster inerte así obtenido tenía un índice de hidroxilo de 112 mg de KOH/g. El Mw del poliéster así obtenido fue de 1.810 g/mol. La viscosidad del poliéster diluido fue de 1.571 mPa·s medida con equipo MCR a 60°C).

Ejemplo 4 Comparativo (4R, comparativo, no clorado, sin CHDM):

15 Se cargaron 784 g de dietilenglicol, 2.453 g de anhídrido ftálico y 4.000 g de bisfenol A hidrogenado en un reactor de vidrio de doble pared equipado con un agitador, un termopar unido a un termostato, un tubo de entrada de gas, una conexión a vacío y una columna de destilación. Luego se calentó la mezcla a una temperatura de aproximadamente 165°C. La policondensación continuó hasta que ya no se destiló más agua. Se aplicó presión reducida alcanzando gradualmente un vacío de -900 mmHg mientras se disminuía el índice de acidez. Al alcanzar un índice de acidez de 65 mg de KOH/g, se realizó una corrección en ácido o diol basándose en el delta entre el índice de acidez y el índice de hidroxilo (DIN_53240_T2) cuando el índice de acidez estaba por debajo de 48 mg de KOH/g (normalmente después de 5 a 12 horas de reacción), se enfrió a 70°C y se descargaron y recargaron 8.870 g del poliéster sin diluir mientras se diluía en 5.950 gramos de monómero reactivo (TMPTA).

Formulación:

La pasta de pigmento se preparó de la siguiente manera: se mezcló 61% en peso del aglutinante preparado como se ha mencionado anteriormente (poliéster diluido) con más TMPTA (8% en peso) y con 30% en peso de pigmento (Special Black 250 de Degussa) y 1% en peso de aditivos (estabilizador ADDITOL® S130 de allnex).

25 La pasta se molió en un molino de triple rodillo hasta que se obtuvo el calibre de molienda correcto de 7 unidades Hegman o 12,7 micrómetros.

La tinta se preparó a partir de esta pasta de pigmento (72%) mezclándola adicionalmente con el aglutinante (19%), con fotoiniciador (8%) y diluyendo monómero (1% de TMPTA) para lograr la viscosidad diana de aproximadamente 100 Pa·s a 25°C.

30 Composición de la mezcla de fotoiniciadores: 30% de Speedcure ITX (isopropiltioxantona) de Lambson; 25% de Speedcure EDB (benzoato de etil-4-dimetilamino) de Lambson; 25% de Speedcure EHA (4-(dimetilamino)benzoato de 2-etilhexilo) de Lambson; 5% de ADDITOL® PBZ de allnex.

Resultados de la aplicación

Tabla 1: velocidad de curado

	1R (HBPA)	3R	2R (Isosorbida)	Ejemplo 1 (CHDM)
Visco 2,5 1/s	118	133	120	107
Visco 100 1/s	39	32,2	34,1	34
SI 2,5 - 100	3,0	4,1	3,5	3,1
Densidad - 1,5 g/m ²	2,15	2,08	2,01	2,10
Brillo - 1,5 g/m ² 60°	23	22	20	21
Velocidad de curado 140 W/cm	20	2x20	2x20	20

35 La velocidad de curado para el ejemplo según la invención es mayor que para la isosorbida y para el estándar de la industria. El ejemplo comparativo de HBPA también proporciona una alta velocidad de curado. Esto es ventajoso ya que la composición sólo necesita una pasada bajo la lámpara UV en lugar de dos, lo que permite ahorrar dinero y tiempo.

Tabla 2: Resultados de pegajosidad

	1R (HBPA)	3R	2R (isosorbida)	Ejemplo 1
Pegajosidad a 50 m/min	320	225	240	220
Pegajosidad a 100 m/min	525	415	380	325
Pegajosidad a 150 m/min	680	540	470	425
Pegajosidad a 200 m/min	810	640	570	510
Pegajosidad a 250 m/min	> 830	720	640	580
Pegajosidad a 300 m/min	> 830	760	700	640
Pegajosidad a 350 m/min	> 805	760	695	655

5 Los valores de pegajosidad para el ejemplo comparativo de isosorbida y para el ejemplo según la invención son más bajos y más estables, especialmente en comparación con el ejemplo comparativo basado en HBPA. Para todas las mediciones, el valor de pegajosidad obtenido con el ejemplo es menor, por lo tanto mejor, que cada uno de los comparativos.

Tabla 3: Adherencia sobre plásticos a 1x30 m/min y 3x30 m/min

	1R (HBPA)		3R		2R (isosorbida)		Ejemplo 1	
tratamiento	sin tratamiento corona							
Curado (30 m/min)-	1x	3x	1x	3x	1x	3x	1x	3x
Sustratos								
PET	1	5	5	5	5	5	5	5
BOPP	5	5	4+	4+	4+	4+	5	5
PVC	4+	4+	1	1	1	4+	5	5

Con curado 1x30 m/min:

- 10 - sobre PET: mala adherencia para el ejemplo comparativo con HBPA pero está bien para otras composiciones.
 - Sobre PVC se obtuvo mala adherencia para "el estándar de la industria" y para Isosorbida. Se obtuvo una buena adherencia en el ejemplo comparativo con HBPA y una muy buena adherencia en el ejemplo según la invención.

Con curado 3x30 m/min:

- 15 - Todavía no hay adherencia sobre PVC para el "estándar de la industria" y para Isosorbida,
 - Adherencia sobre PVC buena para el ejemplo comparativo con HBPA y muy buena para el ejemplo según la invención.

En todas las pruebas realizadas, el ejemplo según la invención siempre proporcionó los resultados más favorables en comparación con las otras 3 muestras.

Tabla 4: resultados de deslaminación

Deslaminación en función del % de Cl		
	1 capa	2 capas
	Fmáx	Fmáx
4R: <u>Ejemplo comparativo</u> que contiene 0% de Cl calculado en poliéster sin diluir	< 1	< 1
1R <u>Ejemplo comparativo</u> que contiene 20,3% de Cl calculado en poliéster sin diluir	3,55	2,98
<u>Ejemplo 1</u> : resina que contiene 24,7% de Cl calculado en poliéster sin diluir	2,20	3,09
<u>Ejemplo 2</u> : resina que contiene 17% de Cl calculado en poliéster sin diluir	2,70	2,69
<u>Ejemplo 3</u> : resina que contiene 25,7% de Cl calculado en poliéster sin diluir	4,88	3,10

La fuerza de unión es la fuerza (N) por unidad de área requerida para separar dos capas adyacentes de un paquete. El valor de la fuerza de unión se probó utilizando un dinamómetro.

- 5 Se preparó una muestra impresa poniendo la composición, formulada como una tinta como se ha descrito anteriormente, según el ejemplo 1, 2, 3 o el ejemplo 1 o 4 comparativo sobre un sustrato (polipropileno), usando un revestidor manual, espesor de depósito húmedo = 2 micrómetros y curar con UV la capa aplicada. Se aplicó una segunda capa (depósito húmedo de 2 micrómetros de espesor) sobre algunas muestras y se curó con luz UV.
- 10 A un contrasustrato (polietileno) se le aplicó una capa de adhesivo usando un revestidor manual y posteriormente se secó. El sustrato impreso se aplicó sobre la capa adhesiva y el sustrato y el contrasustrato se presionaron entre sí usando rodillos, formando así un laminado.
- La muestra impresa laminada se almacenó durante 7 días a 25°C para permitir el curado del adhesivo antes de la evaluación de la deslaminación.
- 15 Se cortó una muestra de la composición laminada y se colocó entre dos mordazas. La muestra se estiró y el sustrato se separó del contrasustrato. A una velocidad de 200 mm/min, se determinó el valor de la fuerza de unión y se midió la fuerza (en N) necesaria para deslaminar la muestra.
- Los resultados obtenidos con el ejemplo 4R comparativo muestran que un poliéster no clorado no proporciona suficiente adherencia.
- 20 Los resultados obtenidos con 1R comparativo muestran que una muestra que no contiene BPA según la invención puede lograr resultados similares a una muestra comercial que contiene BPA e incluso mejores, como se muestra en el ejemplo 3.

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable por radiación que comprende
 - (I) un componente curable por radiación que comprende un compuesto que tiene al menos un grupo etilénicamente insaturado y
 - 5 (II) un componente de poliéster clorado que se prepara a partir de
 - (A) un componente de poliol que está libre de cualquier compuesto derivado de bisfenol A y que está libre de cualquier compuesto de poliol éter cíclico, comprendiendo dicho componente de poliol un compuesto de poliol (Ai) que es cíclico, que tiene al menos dos grupos hidroxilo y en donde el componente de poliol (A) comprende al menos 5% en peso de uno o más polioles cíclicos (Ai) y
 - 10 (B) un componente de ácido policarboxílico que comprende un compuesto (Bi) que tiene al menos un grupo cloro y al menos dos grupos carboxilo,
 - (C) opcionalmente, al menos un compuesto de monoalcohol,
 - (D) opcionalmente, al menos un compuesto de ácido monocarboxílico,
 - (E) opcionalmente, al menos un compuesto de ácido policarboxílico libre de grupos cloro, y
 - 15 (III) opcionalmente, un componente curable por radiación adicional que comprende al menos un compuesto oligomérico que tiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados curables por radiación.
2. La composición curable por radiación según la reivindicación 1, en donde el componente de poliol (A) comprende adicionalmente un compuesto de poliol alifático acíclico (Aii), que incluye opcionalmente al menos una función éter.
3. La composición curable por radiación según la reivindicación 2, en donde el componente de poliol (A) comprende al menos 20% en peso de uno o más polioles cíclicos (Ai).
4. La composición curable por radiación según cualquier reivindicación anterior, en donde el compuesto de poliol cíclico (Ai) comprende 1, 4-ciclohexanodimetanol (CHDM).
5. La composición curable por radiación según cualquier reivindicación anterior, en donde el compuesto (Bi) comprende ácido cloréndico.
- 25 6. La composición curable por radiación según la reivindicación 6, en donde el compuesto de ácido policarboxílico (E) comprende ácido ftálico.
7. La composición curable por radiación según cualquier reivindicación anterior, en donde la razón de equivalentes de grupos hidroxilo a grupos carboxilo es superior a 1,0.
8. La composición curable por radiación según cualquier reivindicación anterior, en donde el poliéster clorado (II) tiene un peso molecular promedio en número comprendido entre 500 y 5.000 Dalton.
9. La composición curable por radiación según cualquier reivindicación anterior, en donde el compuesto etilénicamente insaturado (I) comprende al menos un compuesto (met)acrilado seleccionado de di(met)acrilatos y/o tri(met)acrilatos y/o tetra(met)acrilatos y/o penta(met)acrilatos y/o hexa(met)acrilatos.
10. La composición curable por radiación según cualquier reivindicación anterior, en donde el contenido de cloro del poliéster clorado (II) está comprendido entre 5 y 75%, preferiblemente entre 10 y 30%.
- 35 11. La composición curable por radiación según cualquier reivindicación anterior, que comprende al menos un aditivo elegido entre la siguiente lista: fotoiniciador, pigmento, agente humectante, dispersante de pigmentos, agente nivelador, inhibidor, agente dispersante, estabilizador, agente antiespumante, carga.
12. La composición curable por radiación según cualquier reivindicación anterior, en donde el compuesto oligomérico (III) tiene una cadena principal que comprende uno o más de los siguientes grupos: grupo éster, éter, uretano, epoxi, acrílico, amino.
- 40 13. Una composición de adhesivo, revestimiento, tinta o barniz que comprende una composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Un artículo revestido, parcial o totalmente, con una composición curable por radiación según la reivindicación 13.