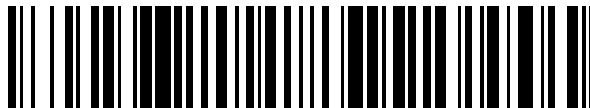


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 030**

51 Int. Cl.:

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2004 PCT/GB2004/005227**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2005 WO05058995**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2004 E 04806045 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 1699839**

54 Título: **Composiciones de revestimiento acuosas de uretano-vinilo resistentes a las manchas**

30 Prioridad:

17.12.2003 GB 0329171
08.07.2004 GB 0415310

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.06.2017

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
HET OVERLOON 1
6411 TE HEERLEN, NL

72 Inventor/es:

SATGURUNATHAN, RAJASINGHAM;
OVERBEEK, GERARDUS CORNELIS;
ROELANDS, MARC;
TENNEBROEK, RONALD;
SWAANS, ROEL JOHANNES MARINUS y
ROESCHER, GERHARDUS ANTONIUS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 615 030 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 de revestimiento acuosas de uretano-vinilo resistentes a las manchas

La invención se refiere a composiciones de revestimiento acuosas que comprenden un poliuretano y un polímero de vinilo, a procedimientos para la fabricación de tales composiciones y a revestimientos derivados de las mismas.

- 5 La resistencia a las manchas es una propiedad clave requerida por la industria de los revestimientos para un revestimiento de superficies sobre sustratos porosos tales como madera. En particular, esto incluye resistencias hacia el etanol, café, vino tinto y mostaza.

10 Los productos de revestimiento actuales se basan principalmente en polímeros reticulados a base de disolventes, que son indeseables debido a las emisiones con un contenido orgánico volátil (VOC) inaceptablemente alto. El uso de polímeros a base de agua reduce las emisiones de VOC, pero una reticulación sustancial del polímero es necesaria para una adecuada resistencia a las manchas. Agentes de reticulación externos provocan problemas tanto a causa de la toxicidad durante la manipulación como a la mezclado uniforme con la dispersión de polímero. La reticulación interna, lograda mediante la incorporación de funcionalidades apropiadas en la cadena polimérica, tiene limitaciones con respecto a la accesibilidad global de las funcionalidades de reticulación y el punto en el proceso de formación de la película cuando se produce la reticulación. Consecuencias de ello son películas con sensibilidad inferior a las manchas y la formación de películas menos compactas o permeables con deficientes propiedades de barrera.

20 Es bien conocido en la industria de los revestimientos que revestimientos de poliuretano exhiben excelentes propiedades mecánicas, junto con resistencias útiles a los productos químicos y disolventes. Uretanos convencionales para revestimientos se preparan en disolventes orgánicos y posteriormente se reticulan para proporcionar revestimientos útiles. Un inconveniente de estos revestimientos son las altas emisiones de COV, el cual ha sido abordado mediante el uso de poliuretanos dispersables en agua. Ahora se sabe también que las propiedades de los revestimientos pueden ser modificadas y mejoradas mediante la incorporación de polímeros de vinilo y, en particular, los polímeros acrílicos, en las dispersiones. Esto puede efectuarse ya sea por medio de una simple mezcla de dispersiones de poliuretano y de vinilo preformadas o mediante polimerización *in situ* de monómeros de vinilo en presencia de un poliuretano preformado para formar un sistema híbrido.

25 El documento US 6063861 describe dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato auto-reticulables, formadas por polimerización de un monómero de vinilo que contiene acetoacetoxi, en presencia de un poliuretano, y que contiene, además, una amina difuncional. Se informó de resistencias de disolvente al agua, etanol y acetona.

30 El documento US 5977215 describe híbridos de uretano-acrílico auto-reticulables, en donde la reticulación es proporcionada por una funcionalidad carboxilo colgante en los grupos poliuretano y epóxido colgantes proporcionadas por (met)acrilato de glicidilo. La resistencia de disolventes al etanol determinada por medición de relación de hinchamiento demuestra que la reticulación se consideró esencial para la resistencia de disolvente.

35 El documento US 6239209 describe redes poliméricas que interpenetran híbridos de poliuretano-acrílico que comprenden una funcionalidad etilénicamente insaturada curable que dan lugar a películas de buena resistencia química al agua, café, té y mostaza.

40 El documento US 6342558 describe una composición que comprende un polímero de poliuretano dispersado, un polímero acrílico dispersado y un componente de reticulación externo que es reactivo con al menos uno del poliuretano y el polímero acrílico, y en donde el poliuretano tiene una temperatura de transición vítrea de $\leq 0^{\circ}\text{C}$. Las películas de las composiciones han mejorado la resistencia al astillado.

El documento EP 0742239 describe una composición que comprende polímeros híbridos que contienen hidroxil reticulables y un reticulante de poliisocianato dispersable en agua, en donde los polímeros híbridos comprenden un prepolímero de poliuretano/acrilato terminado en hidroxil de base acuosa, preferiblemente un hidroxil-acrilato. La alta densidad de reticulación se describe como necesaria para una buena resistencia a los disolventes.

45 El documento EP 0643734 describe una dispersión acuosa de poliuretano que puede incluir un polímero olefínico, en que el poliuretano comprende al menos un poliéster-poliol que incorpora unidades polimerizadas derivadas de un ácido dímero, que se considera necesario para obtener un revestimiento con una buena resistencia a los disolventes.

El documento US 6399718 describe una resina de poliuretano que es adecuada como un aditivo, especialmente en composiciones acuosas de revestimiento, en que pueden ser utilizadas para controlar la viscosidad.

5 El documento US 2004/072934 describe que ésteres o mezclas de ésteres que incluyen ésteres de dimerato cíclicos y/o de trimerato cíclicos actuarán para plastificar los elastómeros y proporcionar un equilibrio de flexibilidad, fuerza y propiedades de baja temperatura, esencialmente sin sangrado del plastificante a la superficie de un artículo elastomérico.

10 El documento WO99/16805 describe una composición que contiene un polímero de poliuretano dispersado en agua y un polímero de vinilo con buena resistencia al bloqueo y resistencia a la impresión, en el que el componente de polímero de uretano tiene un índice de acidez de ≥ 44 mg de KOH/g de sólidos de prepolímero. Se informa de pruebas de manchas para el agua y el café y de la resistencia a detergentes.

El documento US 4.880.867 describe una composición de revestimiento acuosa, en particular, para su uso en la industria del automóvil que comprende un grupo hidroxilo que contiene resina de poli(met)acrilato y una dispersión de resina de poliuretano aniónico.

15 Sorprendentemente, los autores de la invención han encontrado ahora que mediante una cuidadosa adaptación de componentes de poliuretano y polímero de vinilo se puede preparar una composición de revestimiento acuosa que puede ofrecer inesperadamente buenas resistencias a las manchas.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de revestimiento acuosa, que comprende:

- (i) 20 a 80% en peso de un poliuretano A obtenido mediante reacción de:
- (a) un prepolímero terminado en isocianato formado a partir de componentes que comprenden:
- 20 (1) 20 a 80% en peso de al menos un poliisocianato
 (2) 3 a 10% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato de peso molecular medio ponderal < 500 Dalton, que contiene al menos un grupo de dispersión en agua iónico o potencialmente iónico;
 25 (3) 0 a 15% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato que contiene grupos dispersantes en agua no iónicos;
 (4) 17 a 77% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto de (3) de peso molecular medio ponderal ≥ 500 Dalton;
 (5) 0 a 20% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto de (2) o (3) de peso molecular medio ponderal < 500 Dalton;
 30 en que (1), (2), (3), (4) y (5) suman 100%;
 en donde los polioles (a) (3) a (5) tienen un contenido total de estructura de anillo $\geq 48\%$ en peso; y
- (b) un compuesto que extiende la cadena de hidrógeno activo;
 en donde el poliuretano A tiene un índice de acidez en el intervalo de 8 a 40 mg de KOH/g y un contenido de segmento duro $\geq 40\%$ en peso en peso de poliuretano A; y
- 35 (ii) 80 a 20% en peso de un polímero de vinilo B con una temperatura de transición vítrea $\geq 20^\circ\text{C}$;
 en donde (i) y (ii) suman 100%;
 composición que, cuando está en forma de una película, exhibe una tasa de transmisión de vapor de la humedad (MVTR) ≤ 500 g/m²/24 h; y
 40 en donde la MVTR se mide como una media después de 1 y 4 días por el método de ensayo ASTM D1653-91a y como se describe en esta memoria, medida bajo condiciones tropicales a una temperatura constante de 38°C y una humedad relativa (H.R.) de 90%; y con un espesor de película húmeda de 12 micras.

Para los fines de la invención, una "composición de revestimiento acuosa" significa una dispersión o composición de un polímero en un medio acuoso del que el agua es el principal o único componente; es decir, el agua comprende al menos 50% del medio acuoso que puede comprender, además, uno o más disolventes o diluyentes orgánicos.

45 Dicha composición comprenderá típicamente partículas de polímero coloidalmente dispersas, es decir, estará típicamente en forma de un látex de polímero acuoso.

Es evidente por todo lo anterior que el término "poliuretano", tal como se utiliza en esta memoria descriptiva, puede significar uno o más de un poliuretano, y está destinado a aplicarse no sólo a polímeros (o prepolímeros) que tienen sólo enlaces uretano formados a partir de grupos isocianato e hidroxilo, sino también a polímeros, prepolímeros o segmentos de polímeros que tienen, además de enlaces uretano, enlaces formados a partir de grupos isocianato y grupos tales como aminas primarias o secundarias o tioles.

50

Preferiblemente, la relación en peso de poliuretano A a polímero de vinilo B está en el intervalo de 70:30 a 30:70 y más preferiblemente de 60:40 a 35:65.

Para los fines de la presente invención, el contenido de segmento duro de un poliuretano se define como la suma del % en peso de:

- 5 (i) componentes que contienen poliisocianato (a)(1);
 (ii) compuesto que extiende la cadena de hidrógeno activo (b) de peso molecular \leq 200 Dalton;
 (iii) todos los componentes de poliol (a)(2);
 (iv) estructura de anillo presente en componentes de poliol (a)(3), (a)(4) y (a)(5).

10 En una realización preferida, el poliuretano A tiene un contenido de segmento duro de \geq 50% en peso, más preferiblemente \geq 60% en peso y, especialmente, \geq 70% en peso.

15 Para los fines de la presente invención la estructura de anillo presente en los polioles (a)(3) a (a)(5) se define como la suma del % en peso de la estructura de anillo que contiene bloques de construcción. Los polioles (a)(3) y (a)(5) son susceptibles de ser compuestos individuales, es decir, bloques de construcción, sin embargo el poliol (a)(4) es susceptible de componerse de un cierto número de bloques de construcción que pueden contener opcionalmente estructuras de anillo.

Las estructuras de anillo (iv) pueden ser parte de componentes de diol alifáticos tal como, por ejemplo, ciclohexanodimetanol y ciclohexano diácido, o parte de componentes de diol aromáticos tales como, por ejemplo, bis-fenol-A, sus derivados y ácido isoftálico.

20 En una realización preferida adicional, los polioles (a)(3) a (5) tienen un contenido total de estructura de anillo de \geq 50% en peso.

El poliuretano A también puede comprender funcionalidad olefínica, por ejemplo a través de la incorporación de HEMA (metacrilato de 2-hidroxietilo) en el poliuretano.

25 El poliisocianato (a)(1) utilizado para hacer el prepolímero terminado en isocianato del poliuretano A es preferiblemente un poliisocianato alifático (término que incluye cicloalifático), aralifático o aromático, o una mezcla de poliisocianatos alifáticos y aromáticos, y es preferiblemente un diisocianato.

30 Ejemplos de poliisocianatos alifáticos adecuados incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, 1,4-diisocianato de ciclohexano, 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de ciclopentileno, diisocianato de p-tetrametilxileno (p-TMXDI) y su isómero meta (m-TMXDI), 2,4-diisocianato de tolueno hidrogenado, 2,6-diisocianato de tolueno hidrogenado y 1-isocianato-1-metil-3(4)-isocianatometil-ciclohexano (IMCI).

Poliisocianatos no alifáticos adecuados incluyen diisocianato de p-xilileno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 1-4-fenileno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, 2,4-diisocianato de difenilmetano y 1,5-diisocianato de naftileno.

35 Se pueden utilizar mezclas de poliisocianatos y también poliisocianatos que han sido modificados por la introducción de residuos uretano, alofanato, urea, biuret, carbodiimida, uretonimina o isocianurato.

Poliisocianatos preferidos son 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de isoforona, 2,4-diisocianato de tolueno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano y 2,4-diisocianato de difenilmetano.

Preferiblemente, el prepolímero terminado en isocianato comprende 30 a 70% en peso y más preferiblemente 40 a 65% en peso de componente (a)(1).

40 Se apreciará que los componentes reactivos con isocianato (a)(2) a (a)(4) pueden incluir opcionalmente un compuesto reactivo con isocianato que es distinto de un poliol (p. ej., una diamina o un aminoalcohol); sin embargo, el componente de poliol normalmente estará total o sustancialmente compuesto de reaccionante de poliol.

45 El poliuretano A también puede comprender componentes que incluyen grupos de reticulación. Los grupos de reticulación son bien conocidos en la técnica e incluyen grupos que pueden reticularse a la temperatura ambiente ($20 \pm 3^\circ\text{C}$) mediante un cierto número de mecanismos, incluyendo pero no limitados a la auto-oxidación (por

ejemplo, por grupos ácido graso que contienen enlaces insaturados); reticulación de bases de Schiff (por ejemplo, la reacción de grupos funcionales carbonilo con grupos funcionales amina y/o hidrazina reactivos con carbonilo); reticulación de silano (por ejemplo la reacción de grupos alcoxi-silano en presencia de agua) y grupos epoxi de reticulación con grupos funcionales reactivos con epoxi. Grupos reticulantes de este tipo pueden dar lugar a la reticulación sin necesidad de reticulante externo añadido y/o pueden dar lugar a la reticulación solamente tras la adición de un reticulante externo a la composición acuosa de la invención.

Preferiblemente, grupos reticulantes de este tipo forman parte del componente reactivo con isocianato (a)(4).

El poliuretano A puede ser dispersable en agua para formar una dispersión estabilizada únicamente mediante el uso de un tensioactivo externo. Preferiblemente, el poliuretano A tiene grupos dispersantes en agua internos incorporado en su estructura (preferiblemente en posiciones colgantes y/o terminales) durante su síntesis (habitualmente como parte del prepolímero), que hacen que el poliuretano sea auto-dispersable en agua, opcionalmente en combinación con un tensioactivo externo. Grupos internos de dispersión en agua de este tipo son más habitualmente grupos colgantes de la cadena y pueden ser iónicos (catiónicos o aniónicos) o no iónicos, o puede ser una combinación de los mismos, y pueden formar parte de los componentes reactivos con isocianato y/o poliisocianato, y/o pueden formar parte del compuesto que extiende la cadena de hidrógeno activo (b). Lo más preferiblemente, forman parte de los componentes reactivos con isocianato y/o poliisocianato, ya que esto resulta en un poliuretano auto-dispersable en agua o un prepolímero terminado en isocianato.

Grupos dispersantes en agua iónicos comprendidos por el poliol (a)(2) y, opcionalmente, (a)(4) cuando los grupos de dispersión catiónicos son preferiblemente grupos amonio cuaternario, y cuando los grupos de dispersión aniónicos son preferiblemente $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{PO}_3^-$ y, en particular, un grupo de sal carboxilato $-\text{CO}_2^-$. Grupos que se convierten posteriormente en los grupos de dispersión son particularmente grupos ácidos o básicos no ionizados (o sustancialmente no ionizados) que se pueden convertir en grupos aniónicos o catiónicos correspondiente por neutralización o cuaternización. Ejemplos de polioles (a)(2) incluyen dioles y trioles portadores de grupos carboxilo y, en particular, ácidos dihidroxi-alcanoicos. El poliol portador de carboxilo más preferido es ácido 2,2-dimetilolpropiónico (DMPA). Otro preferido es el ácido 2,2-dimetilol-butanoico (DMBA). También se puede utilizar una mezcla de DMPA y DMBA.

En los casos en los que los grupos de dispersión en agua son del tipo aniónico tales como grupos carboxilo, que tienen que estar en su forma neutralizada (tales como grupos aniónicos carboxilato) para efectuar su acción de dispersión de agua interna, la cantidad requerida de grupos dispersantes en agua podría lograrse mediante la neutralización de sólo una determinada proporción de los grupos aniónicos potenciales (p. ej., grupos carboxilo) o, alternativamente, neutralizando totalmente todos estos grupos.

Lo más preferido es que los grupos iónicos se incorporen en el prepolímero terminado en isocianato (y/o, menos preferiblemente, por ser parte del componente extendedor de la cadena) a través de los grupos ácido carboxílico no ionizados que se neutralizan posteriormente para formar grupos iónicos carboxilato utilizando agentes neutralizantes tales como una amina terciaria, ejemplos de los cuales incluyen trietilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, metacrilato de dimetilaminoetilo o N-metilmorfolina, o un hidróxido alcalino tal como hidróxido de K, Na o Li o un hidróxido de amonio cuaternario. También se puede utilizar el amoníaco propiamente dicho.

La conversión de cualesquiera grupos de dispersión en agua potencialmente iónicos presentes en el prepolímero terminado en isocianato en grupos dispersantes en agua iónicos puede efectuarse mediante la neutralización antes, después o simultáneamente con la formación de una dispersión acuosa del prepolímero.

Preferiblemente, el prepolímero terminado en isocianato comprende 3,5 a 9% en peso, más preferiblemente 4 a 8% en peso del componente (a)(2).

El índice de acidez del poliuretano A está preferiblemente en el intervalo de 15 a 40 y más preferiblemente de 20 a 40 mg de KOH/g de poliuretano A.

Grupos dispersantes en agua no iónicos comprendidos por poliol (a)(3) son típicamente grupos de polioxiálquileo colgantes, en particular grupos de óxido de polietileno (PEO). En el documento US 3905929 se describen ejemplos de dioles que tienen cadenas de PEO colgantes que se pueden obtener por reacción de un mol de un diisocianato orgánico en el que los dos grupos isocianato tienen diferentes reactividades con aproximadamente un mol de un polietilenglicol-mono-éter y después haciendo reaccionar el aducto así obtenido con aproximadamente un mol de una dialcanolamina, por ejemplo dietanolamina. Grupos PEO colgantes de la cadena también pueden introducirse mediante el empleo de determinados compuestos amina- e hidroxilo-funcionales, o dioles, tal como se describe en el

documento EP 0317258, en que este tipo de compuestos se obtienen mediante la oxialquilación de una poliéter-amina definida que contiene residuos de PEO.

5 Si se desea, las cadenas de PEO pueden contener unidades de otros óxidos de alquileo, además de las unidades de óxido de etileno. Por lo tanto, se pueden utilizar las cadenas de PEO, en las que hasta el 60% de las unidades de óxido de alquileo son, por ejemplo, unidades de óxido de propileno, siendo el resto unidades de óxido de etileno.

Preferiblemente, el poliuretano A tiene un contenido de poli(óxido de etileno) de menos de 15% en peso y más preferiblemente menos de 5% en peso, en peso de grupos óxido de etileno basado en el peso de poliuretano A.

Preferiblemente, el prepolímero terminado en isocianato comprende 0 a 8% en peso y más preferiblemente 0 a 5% en peso del componente (a)(3).

10 El poliol del componente reactivo con isocianato (a)(4) es preferiblemente un diol, pero puede incluir un poliol de funcionalidad mayor que 2. Este poliol tiene preferiblemente un peso molecular medio ponderal (en adelante Mw) dentro del intervalo de 500 a 8.000 Dalton, más preferiblemente de 700 a 3.000 Dalton. En principio, un poliol de este tipo se puede seleccionar de cualquiera de las clases químicas de polioles utilizadas o propuestas para ser utilizadas en la síntesis de poliuretano distintas de las descritas para los componentes (a)(2) y (a)(3). En particular, el
15 poliol puede ser un poliéster-poliol, un poliéster-amida-poliol, un poliéter-poliol, un polioéter-poliol, un policarbonato-poliol, un poliactal-poliol, un polivinil-poliol y/o un polisiloxano-poliol. Un poliol polimérico (a)(4) especialmente preferido tiene un contenido de estructura de anillo $\geq 30\%$ en peso, más preferiblemente $\geq 35\%$ en peso.

20 Poliéster-polioles que pueden utilizarse incluyen productos de reacción terminados en hidroxilo de alcoholes polihídricos tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dimetanol-furano, ciclohexanodimetanol, derivados de bisfenol A, ácido isoftálico, glicerol, trimetilolpropano o pentaeritritol, o mezclas de los mismos, con ácidos policarboxílicos, especialmente ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de ésteres, por ejemplo ácidos succínico, glutárico y adípico o sus ésteres metílicos, anhídridos ftálicos o tereftalato de dimetilo. También se pueden utilizar poliésteres obtenidos mediante la
25 polimerización de lactonas, por ejemplo caprolactona, junto con un poliol. Las poliéster-amidas pueden obtenerse mediante la inclusión de amino-alcoholes tales como etanolamina en mezclas de poliesterificación. Se pueden utilizar poliésteres que incorporan grupos carboxi, por ejemplo poliésteres sintetizados por esterificación de DMPA y/o DMBA con dioles, siempre que la esterificación se lleve a cabo a temperaturas por debajo de 200°C para conservar la funcionalidad carboxi en el poliéster final.

30 Poliéter-polioles que pueden utilizarse incluyen productos obtenidos mediante la polimerización de un óxido cíclico, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno o tetrahidrofurano, o mediante la adición de uno o más de tales óxidos a iniciadores polifuncionales, por ejemplo agua, metilenglicol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, ciclohexanodimetanol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol o bisfenol A. Poliéter-polioles especialmente útiles incluyen dioles y trioles de polioxipropileno, poli(oxietileno-oxipropileno)dioles y trioles obtenidos mediante la adición
35 simultánea o secuencial de óxidos de etileno y propileno a iniciadores apropiados y politetrametilen-éter-glicoles obtenidos mediante la polimerización de tetrahidrofurano.

40 Policarbonato-dioles que pueden utilizarse incluyen dioles de policarbonato basados en bloques de construcción de estructura lineal o de anillo (tal como se ha descrito anteriormente y que incluyen, entre otros, derivados de bisfenol A, ciclohexanodimetanol y ácido isoftálico) o una combinación de los mismos. Ejemplos de bloques de construcción lineales incluyen hexanodiol, pentanodiol y butanodiol. Ejemplos de policarbonato-dioles incluyen hexanodiol-policarbonato-diol y polihexametileno-carbonato-diol.

Preferiblemente, el prepolímero terminado en isocianato comprende 20 a 70% en peso y más preferiblemente 25 a 55% en peso del componente (a)(4).

45 El poliol (a)(5) contiene al menos uno (más preferentemente al menos dos) grupos reactivos con isocianato y preferiblemente tiene un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 40 a 250. Ejemplos de poliol (a)(5) incluyen etilenglicol, neopentilglicol, 1-propanol y 1,4-ciclohexano-dimetanol. Preferiblemente, el prepolímero terminado en isocianato comprende 0 a 15% en peso y más preferiblemente 0 a 10% en peso del componente (a)(5).

50 El compuesto que extiende la cadena de hidrógeno activo es preferiblemente un amino-alcohol, una diamina o poliamina (es decir, que tiene 3 o más grupos amina) alifática primaria o secundaria, alicíclica, aromática, aralifática o heterocíclica, o hidrazina o una hidrazina sustituida, o una polihidrazida (preferiblemente una dihidrazida).

Ejemplos de extendedores de cadena útiles en esta memoria invención incluyen etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, propilendiamina, butilendiamina, hexametilendiamina, ciclohexilendiamina, piperazina, 2-metilpiperazina, fenilendiamina, tolulendiamina, xililendiamina, tri(2-aminoetil)amina, 3,3-dinitrobenzidina, 4,4'-diaminodifenilmetano, metano-diamina, m-xileno-diamina, isoforona-diamina y aductos de dietilentriamina con acrilato o sus productos hidrolizados. También materiales tales como hidrazina (p. ej., en forma de su mono-hidrato), azinas tales como azina de acetona, hidrazinas sustituidas tales como, por ejemplo, dimetilhidrazina, 1,6-hexametilen-bis-hidrazina, carbodihidrazina, dihidrazidas de ácidos dicarboxílicos y ácidos sulfónicos tales como dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido isoftálico, hidrazidas preparados por reacción de lactonas con hidrazina tales como hidrazida gamma-hidroxiilbutírico, bis-semi-carbazida y ésteres carbónicos de bis-hidrazida de glicoles. Otra clase adecuada de extensores de la cadena son los llamados compuestos "Jeffamine" con una funcionalidad de 2 ó 3 (disponible de Huntsman). Éstos son poli(óxido de propileno) (PPO) o di- o tri-aminas basadas en PEO, p. ej., "Jeffamine" T403 y "Jeffamine" D-400.

Preferiblemente, el compuesto que extiende la cadena de hidrógeno activo es o incluye hidrazina (habitualmente en forma de su monohidrato) o una di- o tri-amina (habitualmente una diamina) de peso molecular inferior a 300. Se prefieren extendedores de la cadena solubles en agua.

El agua en sí puede utilizarse como un extendedor de la cadena indirecto, porque va a convertir lentamente algunos de los grupos isocianato terminales del prepolímero en grupos amino (a través de grupos de ácido carbámico inestables) y las moléculas de prepolímero modificadas se someterán entonces a una extensión de la cadena. Sin embargo, esto es muy lento en comparación con la extensión de la cadena utilizando extendedores de la cadena de hidrógeno activo.

Preferiblemente, el poliuretano A tiene un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 50.000 a 1.000.000 Dalton, más preferiblemente de 80.000 a 700.000 Dalton y lo más preferiblemente entre 120.000 y 500.000 Dalton, tal como se mide por cromatografía de permeación en gel (GPC), utilizando THF como disolvente y patrones de poliestireno.

Preferiblemente, el diámetro de partícula medio ponderal (D_w) (es decir, el tamaño de partícula - ya que las partículas son esencialmente esféricas) del poliuretano A está dentro del intervalo de 20 a 400 nm, más preferiblemente de 30 a 150 nm.

El prepolímero terminado en isocianato se puede preparar de manera convencional haciendo reaccionar un exceso estequiométrico del poliisocianato con los componentes reactivos con isocianato en condiciones sustancialmente anhidras a una temperatura entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 130°C hasta que la reacción entre los grupos isocianato y los grupos reactivos con isocianato es sustancialmente completa. Preferiblemente, la relación de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato está en el intervalo de aproximadamente 1,2:1 a 2,5:1, preferiblemente de 1,4:1 a 2:1 y más preferiblemente de 1,6:1 a 2:1.

Si se desea, pueden utilizarse catalizadores tales como dilaurato de dibutilestaño u octoato estannoso para ayudar a la formación del prepolímero terminado en isocianato. Un diluyente, tal como un disolvente orgánico o un componente reactivo, se puede añadir opcionalmente antes, durante o después de la formación del prepolímero terminado en isocianato para controlar la viscosidad, siempre que no impida la obtención de una dispersión final libre de disolvente (este disolvente necesita, por lo tanto, ser posteriormente separado en la medida de lo posible). También es posible disponer algo o la totalidad del disolvente en un medio acuoso antes de dispersar el prepolímero terminado en isocianato en el mismo. Disolventes adecuados que pueden utilizarse incluyen acetona, metiletilcetona, dimetilformamida, diglima, N-metilpirrolidinona (NMP), N-etilpirrolidinona, acetato de etilo, diacetatos de etilen- y propilen-glicol, alquil-éteres de monoacetatos de etilen- y propilen-glicol, tolueno, xileno y alcoholes impedidos estéricamente tales como t-butanol y alcohol de diacetona. Los disolventes preferidos son disolventes miscibles en agua tales como N-metilpirrolidinona, N-etilpirrolidinona, acetona y dialquil-éteres de acetatos de glicol o mezclas de N-metilpirrolidinona y metil-etil-cetona. En los casos en los que el polímero de vinilo B se forma *in situ* con el poliuretano A, el diluyente puede comprender (opcionalmente en combinación con disolventes orgánicos del tipo descrito anteriormente) un monómero de vinilo que se polimeriza posteriormente como el o como parte del sistema de monómero vinílico para formar el polímero vinílico B.

El poliuretano A se prepara en forma de una dispersión acuosa mediante la dispersión de un prepolímero terminado en isocianato (opcionalmente portado en un diluyente) en un medio acuoso, y simultánea o posteriormente extendiendo la cadena del prepolímero con un compuesto de hidrógeno activo. El prepolímero puede dispersarse en el medio acuoso utilizando técnicas bien conocidas en la técnica. Preferiblemente, el prepolímero se añade al medio acuoso con agitación o, alternativamente, el medio acuoso se puede agitar en el componente prepolímero. La

dispersión del prepolímero se consigue preferiblemente utilizando propiedades de auto-dispersabilidad del prepolímero resultante de grupos dispersantes internos, aunque, si se desea, también se puede emplear tensioactivo libre.

5 En una realización alternativa, el prepolímero terminado en isocianato para el poliuretano A puede dispersarse en un medio acuoso en el que polímero de vinilo B está ya presente, con una extensión de la cadena simultánea o posterior. En una realización adicional, conocida como dispersión en masa, el prepolímero terminado en isocianato se puede dispersar en un medio acuoso en el que ya se dispersan los componentes monómeros para el polímero de vinilo B, con una extensión de la cadena simultánea o posterior tal como se describe más adelante. Los componentes monómeros para el polímero de vinilo B pueden entonces ser polimerizados. En aún una realización adicional, la fabricación de poliuretano A y/o de polímero de vinilo B puede llevarse a cabo mediante una técnica que comprende mezclar en línea, tal como se describe en Research Disclosure (2002), 457 (May), P772-P774.

El extendedor de la cadena puede añadirse al prepolímero terminado en isocianato dispersado, o el extendedor de la cadena puede estar presente en el medio acuoso antes de la dispersión o el extendedor de la cadena puede añadirse al prepolímero antes o durante la dispersión o se puede utilizar una combinación de estas técnicas.

15 La extensión de la cadena puede llevarse a cabo a temperaturas elevadas, reducidas o ambiente. Temperaturas convenientes son de aproximadamente 5°C a 90°C, más preferiblemente de 10 a 60°C.

La cantidad total de extendedor de la cadena (distinto de agua) empleada es preferiblemente tal que la relación de hidrógenos activos en el extendedor de la cadena a grupos isocianato en el prepolímero está preferiblemente dentro del intervalo de 0,6:1 a 2,0:1, más preferiblemente 0,8:1 a 1,2:1. Por supuesto, cuando se emplea agua como extendedor de la cadena indirecto, estas relaciones no serán aplicables, ya que el agua, que funciona tanto como un extendedor de la cadena indirecto como en calidad de un medio dispersante, estará presente en un exceso relativo bruto con respecto a los grupos isocianato.

Por un polímero de vinilo B en esta memoria se entiende un homo- o co-polímero derivado de la polimerización por adición (utilizando un procedimiento iniciado en los radicales libres y habitualmente en un medio acuoso), preferiblemente mediante polimerización en emulsión acuosa, de una composición de monómeros que comprende uno o más monómeros de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$, en donde R^1 y R^2 se seleccionan, cada uno independientemente, del grupo que comprende H, alquilo opcionalmente sustituido de 1 a 20 átomos de carbono (más preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono), cicloalquilo opcionalmente sustituido de 5 a 20 átomos de carbono, acilo opcionalmente sustituido, y otros. A monómeros olefinicamente insaturados de este tipo se les alude en esta memoria como monómeros de vinilo. Ejemplos de tales monómeros de vinilo incluyen 1,3-butadieno, isopreno, estireno, α -metil-estireno, divinilbenceno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, fluoruros de vinilo (también conocido como fluoromonómeros), ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo y ésteres vinílicos de ácido versático tales como VeoVa™ 9 y VeoVa™ 10 (VeoVa es una marca registrada de Shell), compuestos de vinilo heterocíclicos, ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos mono-olefinicamente insaturados (tales como maleato de di-n-butilo y fumarato de di-n-butilo, y ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos olefinicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de 2-carboxietilo, ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico, y ésteres alquílicos opcionalmente sustituidos de 1 a 20 átomos de carbono de los mismos tales como metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, dimetilaminometacrilato y metacrilato de dimetolaminopropilo.

40 El polímero de vinilo B a menudo puede contener, ventajosamente, monómeros de vinilo que proporcionan una adherencia y/o funcionalidad de reticulación al revestimiento de polímero resultante. Ejemplos de éstos incluyen monómeros acrílicos y metacrílicos que tienen al menos un grupo carboxílico libre, hidroxilo, epoxi, acetoacetoxi, amino o insaturado tal como ácido acrílico y ácido metacrílico (y también sus amidas, ésteres de hidroxialquilo y ésteres de aminoalquilo), acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de aceto-acetoxi-etilo, metacrilato de t-butilamino-etilo y metacrilato de dimetilamino-etilo; metacrilato de alilo, metacrilato de tetraetilenglicol, acrilamida de diacetona y divinil-benceno. Otros monómeros promotores de la adherencia incluyen compuestos vinílicos heterocíclicos tales como vinilpirrolidona y vinilimidazol.

En una realización preferida de la invención, la funcionalidad amino se puede incorporar en un polímero de vinilo B mediante la inclusión de monómeros de vinilo que tienen al menos un grupo carboxílico libre tales como ácido acrílico o ácido metacrílico y, posteriormente, convertir al menos una proporción de los grupos ácido carboxílico en grupos amino (como parte de grupos éster amino) mediante una reacción de iminación utilizando una alquilenimina tal como etilenimina o propilenimina.

Tales monómeros de vinilo que proporcionan funcionalidad de reticulación se utilizan preferentemente en una cantidad de 0,1 a 10% en peso, más habitualmente de 0,1 a 5% en peso del peso total de los monómeros de vinilo utilizado para la polimerización de polímero de vinilo B.

5 En una realización preferida de la invención, el polímero de vinilo B es un polímero hidrofóbico. Por lo tanto, los monómeros de vinilo que forman el polímero de vinilo B tienen preferiblemente una naturaleza hidrofóbica. Preferiblemente, $\geq 50\%$ en peso, más preferiblemente $\geq 60\%$ en peso y lo más preferiblemente $\geq 70\%$ en peso de los monómeros de vinilo son monómeros de vinilo hidrofóbicos. Monómeros de vinilo hidrofóbicos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en acrilato de 2-etilhexilo, estireno, acrilonitrilo y metacrilato de trifluoroetilo. Preferiblemente, el polímero de vinilo B comprende monómeros de vinilo que comprenden en total $\geq 70\%$ en peso de carbono, nitrógeno y halógeno basado en el peso molecular de monómero de vinilo, más preferiblemente $\geq 75\%$ en peso, y especialmente $\geq 80\%$ en peso.

15 La temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero de vinilo B, que es la temperatura a la que cambia de un estado frágil vítreo a un estado plástico, cauchoide. Las temperaturas de transición vítrea pueden determinarse experimentalmente por calorimetría diferencial de barrido (DSC) o, preferentemente, calcularse teóricamente por medio de la ecuación de Fox. Preferiblemente, el polímero de vinilo B tiene una T_g de $\geq 25^\circ\text{C}$ y más preferiblemente de $\geq 30^\circ\text{C}$.

20 En otro aspecto de la invención, el polímero de vinilo B es un polímero de vinilo multifase, por el cual se quiere dar a entender que comprende al menos dos fases con diferentes composiciones con valores de T_g preferiblemente distintos. Preferiblemente, el polímero de vinilo B tiene una fase de $T_g < 20^\circ\text{C}$ (fase blanda) y al menos una fase de $T_g \geq 20^\circ\text{C}$ (fase dura). Preferiblemente, existe una diferencia en los valores de T_g entre al menos dos fases poliméricas de vinilo de $\geq 20^\circ\text{C}$.

25 El polímero de vinilo B tiene preferiblemente una distribución del tamaño de partícula en el intervalo de 25 a 600 nm, más preferiblemente de 30 a 500 nm, lo más preferiblemente de 45 a 250 nm y especialmente de 60 a 200 nm. La distribución del tamaño de partícula puede ser monomodal, bimodal o polimodal, más preferiblemente el polímero de vinilo B tiene una distribución de tamaño de partícula bimodal.

El polímero de vinilo B puede ser también un polímero soportado por oligómero, por lo cual se entiende un oligómero de bajo peso molecular (típicamente 5.000 a 50.000 Dalton) se prepara en primer lugar como un agente estabilizante para una segunda fase de la preparación del polímero de vinilo B.

30 El polímero de vinilo B se puede preparar por separado y luego mezclar con poliuretano A o el polímero de vinilo B puede estar presente en la composición en forma de un híbrido, por lo cual se entiende que el polímero de vinilo B se ha preparado en presencia de un poliuretano durante y/o después de formación de este último. El híbrido puede entonces ser combinado con otros polímeros, por ejemplo, el híbrido se puede mezclar con polímeros preparados por separado, o con un par secuencialmente formado de polímeros (incluyendo polímeros soportados por oligómeros tal como se describe arriba).

35 Preferiblemente, el índice de acidez del polímero de vinilo B es ≤ 10 mg de KOH/g de polímero, más preferiblemente ≤ 5 mg de KOH y especialmente cero.

El peso molecular medio ponderal del polímero de vinilo B está preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 6.000.000 Dalton, más preferiblemente 100.000 a 1.000.000 Dalton y lo más preferiblemente 500.000 a 1.000.000 Dalton.

40 La polimerización de los monómeros de vinilo utilizados para formar el polímero de vinilo B requiere normalmente el uso de un iniciador que proporciona radicales libres para iniciar la polimerización. Iniciadores que proporcionan radicales libres, adecuados, incluyen peróxidos inorgánicos tales como K, Na o peróxido de hidrógeno; persulfatos tales como persulfato de amonio o percarbonatos; peróxidos orgánicos tales como peróxidos de acilo, incluyendo, por ejemplo, peróxido de benzoilo, hidroperóxidos de alquilo tales como hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno; peróxidos de dialquilo tales como peróxido de di-t-butilo; ésteres peroxi tales como perbenzoato de t-butilo y similares; también se pueden utilizar mezclas. Los compuestos peroxi se utilizan en algunos casos ventajosamente en combinación con agentes reductores adecuados (sistemas redox) tales como piro-sulfito o bisulfito de Na o K, y ácido i-ascórbico. También se pueden utilizar compuestos azo tales como azoisobutironitrilo (AIBN). Compuestos metálicos tales como Fe.EDTA (EDTA es ácido etilendiaminotetraacético) también se pueden emplear de manera útil como parte de un sistema iniciador redox. Puede ser de uso particular un sistema iniciador que se reparte entre las fases acuosa y orgánica, por ejemplo una combinación de hidroperóxido de t-butilo, ácido iso-ascórbico y

Fe.EDTA. La cantidad de iniciador o sistema iniciador para uso es convencional, por ejemplo dentro del intervalo de 0,05 a 6% en peso, basado en el monómero de vinilo total utilizado.

5 Puede ser necesario realizar una polimerización acuosa en presencia de un material estabilizador y/o emulsionante para preparar el polímero de vinilo B. Materiales emulsionantes convencionales incluyen emulsionantes aniónicos y/o no iónicos tales como sales de Na de dialquilsulfosuccinatos, sales de Na de aceites sulfatados, sales de Na de ácidos alquil-sulfónicos, alquil-sulfatos de Na, K y amonio tales como lauril-sulfato de sodio, alcoholes grasos C₂₂₋₂₄, ácidos grasos etoxilados y/o amidas grasas, ésteres de fosfato, alcohol-vinil-etoxilatos, y sales de Na de ácidos grasos tales como estearato de Na y oleato de Na. La cantidad de emulsionante utilizada es habitualmente de 0 a 5% en peso sobre el peso basado en el monómero de vinilo total utilizado.

10 Un material tampón, tal como bicarbonato de sodio, se emplea a menudo en las polimerizaciones para formar polímeros de vinilo.

15 Al hacer un híbrido de poliuretano-vinilo, el monómero de vinilo se puede introducir en el procedimiento en cualquier etapa adecuada. Por ejemplo, todo el monómero de vinilo para el polímero de vinilo B se puede añadir al prepolímero terminado en isocianato antes de su dispersión en agua, o la totalidad del monómero de vinilo se puede añadir posterior a la dispersión (o puede haber sido ya añadido al agua antes de la dispersión del prepolímero en el mismo), o parte del monómero de vinilo se puede añadir al prepolímero terminado en isocianato antes de la dispersión y el resto se añade después de la dispersión. Ejemplos particulares de dichos procedimientos se detallan en las patentes US 5137961 y US 4664430, que se incorporan en esta memoria como referencia. Además de ello, una polimerización de este tipo puede llevarse a cabo simultáneamente con la etapa de extensión de cadena del prepolímero de poliuretano A, o puede llevarse a cabo después de la etapa de extensión de la cadena o puede llevarse a cabo, en parte, simultáneamente con la etapa de extensión de la cadena y, en parte, después de la etapa de extensión de la cadena.

20 Si el polímero de poliuretano A contiene grupos dispersantes internos, esto elimina, por lo general, el requisito del uso de un material emulsionante convencional añadido por separado, ya que el propio poliuretano actúa como un dispersante eficaz para la polimerización de vinilo, aunque, si se desea, se puede todavía emplear un emulsionante convencional.

25 Un aspecto adicional de la invención comprende una composición tal como se describe antes en esta memoria, en donde uno o ambos de poliuretano A o polímero de vinilo B están presentes al menos como parte de un híbrido.

30 El contenido de sólidos de una composición acuosa de la invención está habitualmente dentro del intervalo de aproximadamente 20 a 65% en peso sobre una base en peso total, más habitualmente de 30 a 55% en peso. El contenido de sólidos, si se desea, se puede ajustar mediante la adición de agua o la eliminación de agua (p. ej., mediante destilación o ultrafiltración).

35 En una realización de la presente invención, puede estar presente una funcionalidad de enlace etilénicamente insaturada, capaz de reticulación, que es susceptible de iniciación por radiación. Se prefiere especialmente que esta radiación sea una radiación UV. La reticulación iniciada por radiación puede llevarse a cabo con o sin fotoiniciador añadido. Preferiblemente, la composición de la invención comprende uno o más materiales multifuncionales que portan uno, preferiblemente dos o más enlaces etilénicamente insaturados, polimerizables por radiación, que son capaces de reticulación.

40 Se puede emplear una amplia diversidad de materiales multifuncionales curables por radiación. Ejemplos típicos incluyen, pero no se limitan a (met)acrilatos epoxi; (met)acrilatos de uretano; monómeros de (met)acrilato multifuncionales; dispersiones de uretano curables por UV y aductos de amina-(met)acrilato.

45 (Met)acrilatos epoxi son productos formados por la reacción de ácido (met)acrílico con un componente epoxi(glicidil) funcional, p. ej., resinas epoxídicas que contienen componentes alifáticos y aromáticos, aceites epoxidados, polímeros acrílicos y polímeros acrílicos injertados, en donde el componente acrílico contiene grupos epoxi colgantes. Algo del ácido (met)acrílico puede ser reemplazado por otros ácidos, tanto etilénicamente insaturados como saturados, con el fin de impartir propiedades específicas, p. ej., ácidos alifáticos, ácidos grasos y ácidos aromáticos. Estos productos se pueden preparar alternativamente mediante la reacción de un componente funcional de ácido carboxílico (p. ej., poliésteres y polímeros acrílicos) con un segundo componente que contiene tanto grupos epoxi como insaturación etilénica, p. ej., (met)acrilato de glicidilo.

- (Met)acrilatos de uretano son los productos formados por la reacción de un componente que contiene isocianato con un componente que contiene hidroxilo. Al menos uno de estos componentes debe contener insaturación etilénica. Ejemplos de componentes funcionales de isocianato son diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, polímeros acrílicos isocianato-funcionales y poliuretanos, productos de reacción de componentes hidroxilo-funcionales (p. ej., polietilenglicol, polipropilenglicol y alcoholes di-, tri-hidroxi-alifáticos (p. ej., glicerol y trimetilolpropano) y sus análogos etoxilados, propoxilados y de policaprolactona) con di-, tri-isocianatos (p. ej., diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y diisocianato de tolueno). Ejemplos de componentes etilénicamente insaturados que contienen hidroxilo son (met)acrilato de hidroxietilo y sus análogos etoxilados, propoxilados y de policaprolactona, así como poliéster-polióles (met)acrilados y poliéter-polióles (met)acrilados.
- (Met)acrilatos de uretano preferidos tienen un peso molecular medio numérico en el intervalo medio de 300 a 15.000, más preferiblemente de 400 a 3.000 Dalton tal como se determina por cromatografía de permeación en gel utilizando poliestireno como patrón y tetrahidrofurano como eluyente.
- Monómeros de (met)acrilato multifuncionales son, por ejemplo, ésteres del ácido (met)acrílico de alcoholes de di- y tri-hidroxilo (p. ej., polietilenglicol, polipropilenglicol, dioles alifáticos, neopentilglicol, bisfenol A etoxilado, trimetilolpropano, pentaeritritol, glicerol, di-trimetilolpropano, poliésteres hidroxilo-funcionales, dipentaeritritol y análogos etoxilados propoxilados y policaprolactona de todos los anteriores.
- Aduetos de (met)acrilato de amina son aquellos productos preparados por la "adición de tipo Michael" parcial de aminas primarias y secundarias a insaturación etilénica, es decir, el doble enlace de compuestos que contienen (met)acrilato. De particular interés aquí son los monómeros de (met)acrilato multi-funcionales como se ha mencionado anteriormente. Ejemplos de aductos de amina-acrilato son triacrilato de trimetilolpropano modificado con dietilamina y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado modificado con etanolamina.
- Todos los materiales multifuncionales curables por radiación arriba enumerados pueden incorporar componentes hidrofílicos específicos para facilitar ser disueltos, emulsionados o dispersados en la composición acuosa de la invención. Ejemplos son aminas secundarias, ácido fosfórico, ácidos y anhídridos hidroxil-alcanoicos (p. ej., anhídrido succínico, anhídrido ftálico y anhídrido tetrahidroftálico). Las aminas terciarias resultantes y grupos ácido carboxílico colgantes son entonces neutralizados. Otro grupo hidrofílico de particular interés son grupos óxido de etileno y/o polietileno. La cantidad total de óxido de etileno presente en el material multifuncional es preferiblemente < 80% en peso, más preferiblemente < 50% en peso y lo más preferiblemente < 35% en peso, basado en el peso molecular del material multifuncional.
- Preferiblemente dichos materiales multifuncionales curables por radiación son (met)acrilatos sustituidos y no sustituidos. Ejemplos preferidos son los ésteres de ácido (met)acrílico con compuestos monohídricos y polihídricos tales como (met)acrilatos de etilo, butilo, hexilo, octilo y decilo; di(met)acrilato de neopentilglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano (TMPTA), tri(met)acrilato y tetra(met)acrilato de pentaeritritol, (met)acrilatos de caprolactona, (met)acrilatos alcoxilados, (met)acrilatos de glicerol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-3-hidroxiopropil-2,2-dimetil-3-hidroxiopropionato di(met)acrilato, (met)acrilato de isobornilo, di(met)acrilato de tripropilenglicol, (met)acrilatos de uretano, epóxidos (met)acrilados y similares. Especialmente adecuados son (met)acrilatos tales como TMPTA, acrilato de pentaeritritol (PETA), diacrilato de 1,5-hexanodiol (HDDA) y diacrilato de neopentilglicol (NPGDA) que tienen un carácter hidrofóbico.
- Materiales multifuncionales curables por radiación de este tipo están presentes preferiblemente en una concentración de 1 a 30% en peso, más preferiblemente de 2 a 20% en peso y especialmente de 5 a 10% en peso, basada en el peso de la dispersión del polímero total (A + B).
- En una realización todavía adicional de la presente invención, se proporciona una composición tal como se ha descrito anteriormente en esta memoria, que comprende, además, $\leq 5\%$ en peso de un reticulante adicional basado en el peso de la dispersión del polímero total (A + B), más preferiblemente $\leq 3\%$ en peso, de manera especialmente preferida $\leq 2\%$ en peso.
- El reticulante se selecciona preferiblemente de, pero no se limita al grupo que comprende los siguientes tipos: isocianato, urea-formaldehído, melamina-formaldehído, carbodiimida, aziridina, epoxi, silanos y/o mezclas de los mismos. Se prefiere que la reticulación tenga lugar en o alrededor de la temperatura ambiente, y no requiere un exceso de aplicación de calor, p. ej., secado al horno.
- Se proporciona además, de acuerdo con la invención, una composición de revestimiento acuosa tal como se define anteriormente que está sustancialmente libre de disolvente. Por una composición acuosa sustancialmente libre de

disolvente se entiende una composición que contiene $\leq 1,5\%$ en peso de disolvente orgánico basado en los sólidos totales del polímero, más preferiblemente $\leq 0,5\%$ en peso y lo más preferiblemente ningún disolvente en absoluto. Se prefiere particularmente que la composición acuosa contenga $\leq 5\%$ en peso de disolvente orgánico basado en sólidos de poliuretano A, más preferiblemente $\leq 2\%$ en peso y lo más preferiblemente ningún disolvente en absoluto.

5 En esta memoria descriptiva, plastificantes orgánicos pretenden estar dentro del alcance del término "disolvente"; éstos, tales como disolventes coalescentes, también se utilizan en la técnica para disminuir la temperatura mínima de formación de película (MFFT), aunque estrictamente hablando, no son disolventes. Preferiblemente, la composición de la invención está totalmente exenta de disolvente (y, por lo tanto, plastificante).

En una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de una composición tal como se describe en esta memoria, que comprende las siguientes etapas:

- 10 (I) (i) reacción de los componentes (a)(1) a (a)(5) entre sí para formar un prepolímero terminado en isocianato;
 (ii) neutralización del prepolímero terminado en isocianato;
 (iii) dispersión en agua del prepolímero terminado en isocianato;
 15 (iv) extensión de la cadena del prepolímero terminado en isocianato por reacción con un compuesto que extiende la cadena de hidrógeno activo para formar poliuretano A; y
 (II) mezcla de polímero de vinilo preformado B.

En una realización adicional de la invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de una composición tal como se describe en esta memoria, que comprende las siguientes etapas:

- 20 (I) (i) reacción de los componentes (a)(1) a (a)(5) entre sí para formar un prepolímero terminado en isocianato;
 (ii) neutralización del prepolímero terminado en isocianato;
 (iii) dispersión en agua del prepolímero terminado en isocianato;
 (iv) extensión de la cadena del prepolímero terminado en isocianato por reacción con un compuesto que
 25 extiende la cadena de hidrógeno activo para formar poliuretano A; y
 (II) mezcla de monómero de vinilo, seguido de la reacción bajo condiciones suficientes para efectuar la polimerización para formar polímero de vinilo B.

En ambas de las realizaciones anteriores, las etapas (ii), (iii) y (iv) se puede realizar en cualquier orden o simultáneamente, y la etapa (II) se puede producir en cualquier fase en el procedimiento.

30 Preferiblemente, la etapa (iv) se lleva a cabo después de la etapa (i). Preferiblemente, la etapa (iv) se lleva a cabo simultáneamente o después de la etapa (iii). Preferiblemente, la etapa (ii) se lleva a cabo antes o simultáneamente con la etapa (iii).

40 Cuando la invención comprende un híbrido, se prefiere que la relación ponderal del poliuretano A al otro polímero en el híbrido esté dentro del intervalo de 5:95 a 99:1 más preferiblemente de 15:85 a 90:10, y lo más preferiblemente de 30:70 a 80:20.

La composición de la presente invención puede utilizarse, por ejemplo, apropiadamente formulada si es necesario, para la provisión de películas, incluyendo pulimentos, barnices, lacas o pinturas. La composición de la presente invención también se puede utilizar para la provisión de tintas o adhesivos. Opcionalmente, se pueden añadir aditivos o componentes adicionales, incluyendo antiespumantes, agentes de control de la reología, espesantes, agentes dispersantes y estabilizantes (habitualmente tensioactivos), agentes humectantes, cargas, extendedores, fungicidas, bactericidas, agentes anticongelantes, ceras y pigmentos.

Preferiblemente, la composición de la invención puede comprender, además, un pigmento y/o una carga. La incorporación de pigmento en las dispersiones de polímeros conocidas en la actualidad tiene a menudo un efecto perjudicial sobre las propiedades de resistencia a las manchas. Una ventaja particular de las composiciones de la presente invención es que la resistencia a las manchas de la composición no pigmentada, es decir, transparente se mantiene en la composición pigmentada correspondiente. Los pigmentos son polvos finamente divididos inorgánicos u orgánicos, habitualmente de un tamaño de partícula en la región de 0,1 a 10 μm , que se puede obtener por trituración o molienda, para lograr propiedades tales como color, opacidad y poder cubriente. Habitualmente se incorporan en una composición de revestimiento en forma de un polvo seco o una dispersión uniforme del pigmento en un medio de soporte adecuado. Pigmentos que pueden utilizarse en la presente invención incluyen, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de hierro, compuestos a base de cromo y compuestos de ftalocianina metálica. El dióxido de titanio (un pigmento blanco) es el pigmento más preferido en la presente invención. Las cargas que se pueden utilizar incluyen carbonato de calcio y caolín.

Se proporciona además una composición tal como se describe en esta memoria con una concentración en volumen de pigmento (PVC) de 10 a 35%, preferiblemente de 10 a 30%, más preferiblemente de 15 a 25%, en el que el PVC se define como:

$$\frac{[\text{volumen (pigmento)} + \text{volumen (carga)}]}{[\text{volumen (pigmento)} + \text{volumen (carga)} + \text{volumen (aglutinante)}]}$$

5 en donde "aglutinante" se refiere al volumen de polímero total en la composición de la presente invención. Por polímero total se entiende poliuretano A, polímero de vinilo B y otros polímeros presentes.

Las composiciones, una vez aplicadas, pueden dejarse secar de forma natural a temperatura ambiente, o el procedimiento de secado se puede acelerar por calor, con el fin de dar una película.

10 Una ventaja particular de las composiciones de acuerdo con la presente invención, cuando está en forma de una película, es la resistencia de la película a las manchas. Una propiedad importante de estas películas en la determinación de la resistencia a las manchas es la tasa de transmisión de vapor de la humedad (MVTR), que es una medida de las propiedades de barrera de la película, en particular al agua. Un alto valor de MVTR indica una película con una alta transpirabilidad y bajas propiedades de barrera, mientras que un valor bajo de MVTR indica una película con altas propiedades de barrera. Para los fines de la presente invención, se prefieren valores bajos de la MVTR. En las condiciones para la medición de la MVTR descritas a continuación, las películas de acuerdo con la presente invención tienen preferiblemente una MVTR de $\leq 475 \text{ g/m}^2/24 \text{ h}$ y más preferiblemente $\leq 450 \text{ g/m}^2/24 \text{ h}$.

15 Sustancias preferidas a las que las películas de la presente invención demuestran resistencia a las manchas son a las que se alude en el método de prueba estándar DIN 68861 (Pt 1B), a saber: acetona, acetato de etilbutilo, carbonato de sodio, amoníaco, gasolina, desinfectante, ácido acético, ácido cítrico, alcohol etílico, detergente, vino tinto, cerveza, mostaza, sal, cebolla, cola, café, té, zumo de grosella negra, leche evaporada, agua, mantequilla, aceite de oliva, lápiz de labios, rotulador negro, tinta de impresión, etanol, crema de manos y 'Andy' (un detergente holandés común). Se prefiere particularmente que las composiciones acuosas de revestimiento, de acuerdo con la presente invención, cuando están en forma de una película, exhiban un valor total de resistencia a las manchas de café, etanol, mostaza y vino tinto de ≥ 30 , más preferiblemente de ≥ 35 , en que el índice de resistencia a las manchas se mide por el método descrito en la norma DIN 68 861, Pt 1B y como se describe en esta memoria.

20 Se proporciona adicionalmente de acuerdo con la invención un método para revestir las superficies de un sustrato, que comprende la aplicación al sustrato de una composición acuosa de la invención. Preferiblemente, la composición acuosa de la invención se aplica al sustrato mediante revestimiento por pulverización. Preferiblemente, el sustrato comprende superficies arquitectónicas. Preferiblemente, tales sustratos son porosos. Preferiblemente, los sustratos son de madera. En particular, las composiciones de la presente invención son útiles y adecuadas para proporcionar la base de los revestimientos protectores de sustratos de madera (p. ej., suelos de madera, muebles y marcos de ventanas), plásticos y papel.

Se proporciona adicionalmente de acuerdo con la invención un revestimiento obtenido a partir de una composición acuosa de la invención.

35 De acuerdo con la invención, también se proporciona una película obtenida a partir de una composición acuosa de la invención.

La presente invención se ilustra ahora adicionalmente, pero de ninguna manera limitada por referencia a los siguientes ejemplos. A menos que se especifique lo contrario todas las partes, porcentajes y relaciones son en una base en peso.

40 Ejemplos

Ejemplo 1 (E1)

Un policarbonato-diol que contiene híbrido de uretano-vinilo alifático se preparó utilizando los componentes enumerados a continuación en la Tabla 1. NeoRez™ R-986, una dispersión de poliuretano, se utilizó como el suministrado por Avecia BV.

ES 2 615 030 T3

El índice de acidez del componente de poliuretano A era 21,6 mg de KOH/g de polímero de poliuretano. El % en peso total de las estructuras de anillo en los componentes de diol formados por el poliuretano A era 64% y el % en peso total de contenido de segmentos duros del poliuretano A era 78%.

5 El % en peso total de carbono, halógeno y nitrógeno (C + X + N) en el peso molecular de la mezcla de monómeros de vinilo era de 90% y la Tg del polímero de vinilo B era 30°C. El índice de acidez del polímero de vinilo B era 0.

La relación de poliuretano A:polímero de vinilo B en E1 era 40:60, basada en el peso del polímero.

Tabla 1

10

Componente	Nº	Peso (g)
NeoRez™ R-986	1	750,00
agua desmineralizada	2	653,90
hidroperóxido de t-butilo	3	1,74
agua desmineralizada	4	10,46
FeEDTA	5	1,74
ácido i-ascórbico	6	0,69
agua desmineralizada	7	67,72
amoníaco	8	0,50
Acrilato de 2-etilhexilo (I)	9	66,94
estireno (I)	10	129,94
Acrilato de 2-etilhexilo (II)	11	66,94
estireno (II)	12	129,94
Peso total		1880,51
Contenido de sólidos totales		35,0%

15

Un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 2 litros, equipado con un agitador y un termómetro, se cargó con los componentes (1) y (2). Posteriormente, la primera mezcla (I) monómero fase (componentes (9) y (10)) se añadió a la mezcla de reacción bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó durante 60 minutos a 25°C, y después se añadió una suspensión de los componentes (3) y (4), seguido por el componente (5). Para iniciar la polimerización de la mezcla de monómeros de primera fase, se añadió 25% en peso de un iniciador ((6), (7) y (8), pH> 8). La reacción era exotérmica y alcanzó un pico de temperatura, quince minutos después de lo cual se añadió la mezcla de monómero de segunda fase (II) (componentes (11) y (12)) y se dejó mezclar de nuevo durante 60 minutos. Se añadió luego un 25% en peso adicional de la disolución de iniciador de componentes (6), (7) y (8). La reacción de nuevo exhibió una reacción exotérmica y quince minutos después de la temperatura pico se llevó a cabo una post-reacción con el fin de polimerizar pequeñas residuales de monómero libre, que comprendía la adición del resto (50% en peso) de la disolución de iniciador de los componentes (6), (7) y (8) a lo largo de un período de 30 minutos. El lote se filtró a través de una tela de filtro para separar cualquier coágulo formado durante la reacción. El pH de la composición resultante era aproximadamente 8.

20

25

Ejemplos 2 y 3 (E2 y E3)

30 Los Ejemplos 2 y 3 se prepararon utilizando el método dado para el Ejemplo 1 y los componentes enumerados en la Tabla 2 que figura a continuación.

Tabla 2

Componente	Nº	Ejemplo 2 Peso (g)	Ejemplo 3 Peso (g)
NeoRez™ R-986	1	750,0	750,0
Agua desmineralizada	2	653,9	653,9
Hidroperóxido de t-butilo	3	1,74	1,74
Agua desmineralizada	4	10,46	10,46
Fe EDTA	5	1,74	1,74
Ácido i-ascórbico	6	0,69	0,69
Agua desmineralizada	7	67,72	67,72

Amoníaco	8	0,5	0,5
Acrilato de 2-etilhexilo (I)	9	45,29	63,98
Estireno (I)	10	151,59	93,52
Metacrilato de tetrafluoroetilo (I)	10	0,0	39,38
Acrilato de 2-etilhexilo (II)	11	45,29	63,98
Estireno (II)	12	151,59	93,52
Metacrilato de tetrafluoroetilo (II)	12	0,0	39,38
Índice de acidez (polímero de vinilo B)		0	0
Tg (polímero de vinilo B)		50°C	30°C
% en peso de C + X + N (polímero de vinilo B)		96	94
Relación poliuretano A: polímero de vinilo B		40:60	40,60
Peso total		1180,51	1880,51
Sólidos totales		35,0	35,0

Ejemplo 4 (E4)

El Ejemplo 4 se preparó añadiendo triacrilato de trimetilpropano (8 g) a la del Ejemplo 1 (100 g). La mezcla se agitó durante 45 minutos adicionales y se filtró a través de una tela de filtro para separar cualquier coágulo.

Ejemplo 5 (E5) y el Ejemplo 6 (E6)

5 Etapa 1: Preparación de Polioliol W

Un poliéster-polioliol se sintetizó a partir de los siguientes componentes:

10 Pripol 1009 (99.4 g, un ácido dímero C-36 disponible de Unichema), ácido adípico (24,8 g) y 1,4-ciclohexano-dimetanol (CHDM 75,8 g). Pripol 1009 se ha descrito en el documento "PRIPOL Dimer fatty Acids in surface coatings" [4-99] por Uniqema. El documento US 2003/120024 A1 describe que Pripol 1009 es una mezcla de ácidos grasos dímeros hidrogenados, el cual, según Uniqema, tiene aproximadamente la composición que comprende aproximadamente 50% de las unidades cíclicas o unidades bicíclicas y 15-20% de unidades aromáticas o unidades bicíclicas aromáticas. Al mismo tiempo, el documento EP 2161314 y también el documento US2009/0135239 establecen que Pripol 1009 es una mezcla de ácido dímero C-36 incluyendo los isómeros que pueden incluir insaturaciones y grupos cíclicos. Por lo tanto, la composición de Pripol 1009 no está fijada en el tiempo y/o puede existir como diferentes mezclas. El Pripol 1009 empleado en esta preparación no tiene una estructura de anillo.

El poliéster-polioliol W resultante tenía un índice de hidroxilo de 107,5 mg de KOH/g.

Etapa 2: Preparación de la Dispersión de Poliuretano

20 Un matraz de 2000cm², equipado con un termómetro y agitador superior, se cargó con Desmodur W (441,95 g disponible de Bayer), NMP (287,50 g), DMPA (49,88 g), CHDM (53,44 g) y polioliol W preparado en la etapa 1 (167,24 g). Esta mezcla se calentó a 50°C y se añadió octoato de estaño (0,12 g). La reacción se dejó que se volviera exotérmica a 90°C. Después de haberse completado la exotermia, la reacción se mantuvo a 90°C durante 2 horas. El contenido en isocianato del prepolímero era de 6,04% (teórico 6,61%). Después de enfriar el prepolímero a 75°C, se añadió trietilamina (TEA 41,39 g).

25 Se preparó una dispersión del prepolímero terminado en isocianato alimentando 833,11 g del prepolímero terminado en isocianato, neutralizado con TEA, durante 1 hora a 719,01 g de agua desionizada que contiene 9,50 g de Disponil AFX4060 (disponible de Cognis). La temperatura del prepolímero terminado en isocianato se mantuvo en 70°C y la temperatura de la dispersión se mantuvo entre 25 y 30°C. Cuando se completó la alimentación de prepolímero, se añadió una disolución de hidrazina al 15,2% (102,94 g) junto con agua (25,00 g).

30 La dispersión de poliuretano (PUD) resultante tenía un contenido de sólidos de 30,0% en peso. El índice de acidez del poliuretano era 28,6 mg de KOH/g. El polioliol (a)(5) estaba representado por CHDM y el polioliol (a)(4) estaba representado por Polioliol W. La estructura de anillo que contiene bloque de construcción en Polioliol W era CHDM. Por lo tanto, el % en peso total de las estructuras del anillo en los componentes de diol formados por el poliuretano era 53%, el % en peso total de contenido de segmentos duros del poliuretano era 84%.

35 El contenido de la estructura de anillo de polioles (a)(3) a (a)(5) para la dispersión de poliuretano se calculó como sigue:

ES 2 615 030 T3

(a)(3): no está presente, por lo tanto, no hay una estructura de anillo.

(a)(4): Polioliol W, que comprende 3 bloques de construcción, Pripol 1009 (sin estructura de anillo), ácido adipico (sin estructura de anillo) y CHDM (que tiene una estructura de anillo).

5 Por lo tanto, el % en peso de la estructura de anillo de polioliol W es $75,8 / (99,4 + 24,8 + 75,8) = 37,9\%$. Cantidad utilizada = 167,24 g, por lo tanto, la estructura de anillo = 63,38 g.

(a)(5): CHDM (que tiene una estructura de anillo) 53,44 g = 100%.

Por lo tanto, el contenido total de estructura de anillo de (a)(3) a (a)(5)

$(63,38 + 53,44) / (167,24 + 53,44) \times 100 = 52,94\%$ en peso.

Etapa 3: Preparación de un híbrido de poliuretano/vinilo

10 La polimerización en los radicales libres para producir una dispersión híbrida de poliuretano-vinilo que tiene una relación poliuretano A: polímero de vinilo B de 50:50 (E5) y 35:65 (E6) se llevó a cabo de la misma manera que la descrita anteriormente para E1 utilizando la dispersión de poliuretano preparada en la etapa 2 anterior. Los componentes que se utilizaron se enumeran a continuación en la Tabla 3. El % total en peso de C + X + N en el peso molecular de la mezcla de monómeros de vinilo era de 90% y la Tg del componente de polímero de vinilo B era
15 30°C. El pH de las composiciones resultantes era de aproximadamente 8.

Tabla 3

Componente	Nº	Ejemplo 5 Peso (g)	Ejemplo 6 Peso (g)
PUD - etapa 2	1	750,00	750,00
agua desmineralizada	2	303,03	584,18
hidroperóxido de t-butilo	3	1,00	1,85
agua desmineralizada	4	5,98	11,10
FeEDTA	5	1,00	1,85
ácido i-ascórbico	6	0,39	0,73
agua desmineralizada	7	38,48	71,89
amoníaco	8	0,50	0,50
acrilato de 2-etilhexilo (I)	9	38,25	71,04
estireno (I)	10	74,25	137,89
acrilato de 2-etilhexilo (II)	11	38,25	71,04
estireno (II)	12	74,25	137,89
Peso total		1325,37	1839,97
Sólidos totales		34,0	35,0

Ejemplo comparativo 1 (CE1)

Etapa 1: Preparación de la dispersión de poliuretano

40 Un matraz de 2000cm³, equipado con un termómetro y agitador superior, se cargó con Desmodur W (disponible de Bayer) (255,35 g), NMP (284,57 g), DMPA (40,67 g) y Priplast 3192 (un poliéster-polioliol basado en un dímero C-36 y 1,6-hexanodiol, 434,01 g disponible de Unichema). La mezcla se calentó a 50°C y se añadió octoato de estaño (0,12 g). La reacción se dejó que se volviera exotérmica a 90°C. Después de haberse completado la exotermia, la reacción se mantuvo a 90°C durante 2 horas. El contenido en isocianato del prepolímero era de 3,52% (teórico 3,73%). Después de enfriar el prepolímero a 75°C, se añadió TEA (33,76 g).

45 Se preparó una dispersión del prepolímero terminado en isocianato alimentando 875,00 g del prepolímero terminado en isocianato, neutralizado con TEA, durante 1 hora a 794,92 g de agua desionizada que contiene 17,99 g de Abex 2545 (un tensioactivo disponible de Rhodia). La temperatura del prepolímero terminado en isocianato durante la dispersión se mantuvo en 70°C y la temperatura de la dispersión se controló entre 25 y 30°C. Cuando se completó la alimentación de prepolímero, se añadió una disolución de hidrazina al 15,2% (63,52 g) junto con agua (25,00 g).

50 La dispersión de poliuretano resultante tenía un contenido de sólidos de 35,0% en peso. El índice de acidez del poliuretano era 21,6 mg de KOH/g. El % en peso total de las estructuras del anillo en los componentes de polioliol (a)(3) a (a)(5) comprendido por el componente poliuretano era 0%, el % en peso total de contenido de segmentos duros del poliuretano era 41%.

Etapa 2: Preparación de un híbrido de poliuretano-vinilo

- 5 La polimerización en los radicales para la producción de una dispersión híbrida de poliuretano-vinilo que tiene una relación poliuretano A: polímero de vinilo B de 40:60 se llevó a cabo de la misma manera a como se describió anteriormente para E1 utilizando la dispersión de poliuretano preparada anteriormente en la Etapa 1 de CE1. Los componentes que se utilizaron se enumeran a continuación en la Tabla 4. El % en peso total de C + X + N, basado en el peso molecular de la mezcla de monómeros de vinilo fue de 90% y la Tg del polímero de vinilo B era 30°C. El pH de la composición resultante era de aproximadamente 8.

Tabla 4

Componente	Nº	Peso utilizado (g)
PUD etapa 1 (CE1)	1	750,00
agua desmineralizada	2	653,90
Hidroperóxido de t-butilo	3	1,74
agua desmineralizada	4	10,46
FeEDTA	5	1,74
ácido i-ascórbico	6	0,69
agua desmineralizada	7	67,72
Amoníaco	8	0,50
acrilato de 2-etilhexilo (I)	9	66,94
estireno (I)	10	129,94
Acrilato de 2-etilhexilo (II)	11	66,94
estireno (II)	12	129,94
Peso total		1880,51
Sólidos totales		35,0

10 Ejemplo comparativo 2 (CE2)

- 15 El ejemplo comparativo presentado en el documento WO 99/16805 se preparó como se describe en el mismo para obtener un híbrido de poliuretano-vinilo con una relación poliuretano A: polímero de vinilo B de 20:80, la Tg del polímero de vinilo B era 62°C y el % en peso total de C + X + N basado en el peso molecular de la mezcla de monómero de vinilo era del 77%. El contenido de segmentos duros del poliuretano A era 71,8%. El % en peso total de estructuras de anillo en los componentes de diol (a)(3) a (a)(5) comprendido por el componente poliuretano A era 25%.

Métodos de ensayo1. Tasa de transmisión de vapor de la humedad (MVTR)

- 20 Todas las pruebas de MVTR para las películas derivadas de composiciones de acuerdo con la presente invención se llevaron a cabo bajo lo que se conoce normalmente como condiciones "tropicales" y con un espesor de película húmeda de 12 micras.

Formulación Transparente

La formulación dada en la Tabla 5 se utilizó para todos los ejemplos excepto E4 para determinar los valores de MVTR.

25

Tabla 5

Nº	Ingrediente	Cantidad (g)	Tipo de material	Proveedor
1	Dispersión de ejemplo	87,50	Aglutinante	n.d.
2	Dowanol™ DPnB	8,75	Coalescente	Dow Chemical
3	Agua desmineralizada	3,75	n.d.	n.d.

ES 2 615 030 T3

En el caso de E4, se utilizó la formulación dada en la Tabla 6 para determinar el valor MVTR.

Tabla 6

Nº	Ingrediente	Cantidad (g)	Tipo de material	Proveedor
1	Dispersión E4	87,50	Aglutinante	n.d.
2	Dowanol™ DPnB	8,75	Coalescente	Dow Chemical
3	Darocure 1173	0,87	Fotoiniciador	Ciba
4	Agua desmineralizada	2,88	n.d.	n.d.

Los ingredientes N°s 2, 3 y 4 se añadieron a 1 con agitación. Las muestras formuladas se dejaron equilibrar durante al menos 24 horas a temperatura ambiente antes del ensayo.

Condiciones de ensayo de MVTR (norma ASTM D1653-91a)

10 Las muestras formuladas, a excepción de E4 formulada, se aplicaron (12 micras de espesor de película húmeda) sobre cartón revestido con caolín (400 g/m², disponible de HCG Grafagroep, Países Bajos) y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 1 hora. Posteriormente, las películas se envejecieron en un horno a 50°C durante 16 horas. Después del envejecimiento, las películas se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente durante al menos 1 hora.

15 En el caso de E4, la muestra formulado se aplicó (12 micras de espesor de película húmeda) sobre cartón revestido con caolín (400 g/m², disponible de HCG Grafagroep, Países Bajos) y se dejó secar a temperatura ambiente durante 5 minutos, seguido por 5 minutos a 60°C. Posteriormente, la película fue curada por UV (energía 2 x 400 mJ; lámpara UV = 80W a 240 nm). Finalmente la película se envejeció en un horno a 50°C durante 16 horas. Después del envejecimiento, la película se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente durante al menos 1 hora.

20 Para cada uno de los cartones revestidos se prepararon al menos tres placas para la evaluación de la MVTR. Cada una de las placas se llenó primero con desecante (cloruro de calcio anhidro) hasta 6 mm del borde superior, y una capa delgada de cera de parafina se untó alrededor del anillo de cada una de las placas. Utilizando una cuchilla de corte circular se cortaron las tres muestras de cartón y cada una se colocó (cara revestida hacia arriba) sobre un borde de una placa. Un anillo de metal se colocó en la placa y se midió el peso inicial de la placa. La placa fue asegurada con dos bandas elásticas y se colocó en una cámara de humedad, que se mantuvo a una temperatura constante de 38°C y una humedad relativa (H.R.) del 90% (es decir, condiciones tropicales). Las placas se pesaron después de 1 y 4 días (sin bandas elásticas) y el valor de MVTR se calculó utilizando las tres fórmulas siguientes:

$$(1) \quad MVTR(1) = \frac{\text{peso 1 día (g)} - \text{peso inicial (g)} \times 24 \text{ h}}{\text{tiempo (h)} \times \text{área de sustrato (m}^2\text{)}}$$

30 (2)
$$MVTR(4) = \frac{\text{peso 4 días (g)} - \text{peso inicial (g)} \times 24 \text{ h}}{\text{tiempo (h)} \times \text{área de sustrato (m}^2\text{)}}$$

$$(3) \quad MVTR(\text{media}) = \frac{MVTR(1) + MVTR(4)}{2}$$

35 Todos los valores indicados en la Tabla 7 que figura a continuación son valores de MVTR (media) en unidades de g/m²/24 h. En todos los casos el área de sustrato expuesta era 5 x 10⁻³m².

Tabla 7

Ejemplo formulado	MVTR (media) (g/m ² /24h)
E1	463
E2	428
E3	466

E4	430
E5	440
E6	449
CE1	684
CE2	790

2. Evaluación de la Resistencia a las Manchas

2.1 Formulación transparente

La formulación transparente dada en la Tabla 8 que figura a continuación se utilizó para todos los ejemplos, excepto E4, para determinar el nivel de resistencia a las manchas del material revestido final.

5 Tabla 8

Nº	Ingrediente	Cantidad (g)	Tipo de material	Proveedor
1	Dispersión de ejemplo	85,18	Aglutinante	n.d.
2	Dowanol™ DPM	7,10	Coalescente	Dow Chemical
3	Dowanol™ DPnB	1,42	Coalescente	Dow Chemical
4	Byk™ 346	0,34	Agente humectante	Byk Chemie
5	TS-100	0,85	Agente de mateado	Degussa
6	Aquacer™ 513	3,83	Cera	Byk Chemie
7	Byk™ 024	0,68	Antiespumante	Byk Chemie
8	BR-125/agua (1/1)	0,60	Agente espesante	Coatex

10 Los Ingredientes 2 y 3 se mezclaron previamente y se añadieron a 1 mientras se agitaba. Posteriormente se añadieron los ingredientes 4 a 8 con agitación en el orden respectivo. Las muestras formuladas se dejaron equilibrar durante al menos 24 horas a temperatura ambiente.

15 En el caso de E4, la formulación transparente dada en la Tabla 9 que figura a continuación se utilizó para determinar el nivel de resistencia a las manchas del material revestido final. Todas las cantidades son partes en peso.

Tabla 9

Nº	Ingrediente	Cantidad (g)	Tipo de material	Proveedor
1	Dispersión E4	50,0	aglutinante	n.d.
2	Byk™ 346	0,2	agente humectante	Byk Chemie
3	Darocure 1173	0,5	fotoiniciador	Ciba

Los ingredientes 2 y 3 se añadieron a 1 mientras se agitaba. Las muestras formuladas se dejaron equilibrar durante al menos 24 horas a temperatura ambiente.

20 2.3 Formulación pigmentada

La formulación pigmentada dada en la Tabla 10 que figura a continuación se utilizó para todos los ejemplos excepto E4 para determinar el nivel de resistencia a las manchas del material revestido final.

Tabla 10

Nº	Ingrediente	Cantidad	Tipo de material	Proveedor
1	Dispersión de ejemplo	62,17	Aglutinante	n.d.
2	Dowanol™ DPM	5,18	Coalescente	Dow Chemical
3	Dowanol™ DPnB	1,04	Coalescente	Dow Chemical
4	Byk™ 346	0,25	Agente humectante	Byk Chemie
5	TS-100	0,62	Agente de mateado	Degussa
6	Aquacer™ 513	2,80	Cera	Byk Chemie
7	Byk™ 024	0,50	Antiespumante	Byk Chemie
8	BR-125 / agua desmineralizada (1/1)	0,44	Agente espesante	Coatex
9	Propilenglicol	1,88	Coalescente	BASF / Lyondell
10	Agua desmineralizada	4,17	n.d.	n.d.
11	AMP-95	0,21	Agente neutralizante	Agnus Chemie
12	Dehydran™ 1293	0,42	Antiespumante	Cognis
13	Dispersar Ayd™ W-22	0,31	Agente humectante	Elementis
14	NeoCryl™ BT-24	1,56	Dispersante de pigmento	Avecia BV
15	Tioxide™ TR-92	18,45	Pigmento	Huntsman

- Los ingredientes 2 y 3 se mezclaron previamente y se añadieron a 1 mientras se agitaba. Posteriormente, los ingredientes 4 a 8 se añadieron en el orden respectivo. Los ingredientes 9 a 15 se mezclaron previamente en el orden respectivo para preparar la pasta de pigmento. Por último, se añadió esta premezcla y la formulación se mezcló a alta velocidad. Las muestras formuladas se dejaron equilibrar durante al menos 24 horas a temperatura ambiente.

En el caso de E4, se utilizó la siguiente formulación pigmentada dada en la Tabla 11 que figura a continuación para determinar el nivel de resistencia a las manchas del material revestido final.

Tabla 11

Nº	Ingrediente	Cantidad	Tipo de material	Proveedor
1	Dispersión E4	50,00	Aglutinante	n.d.
2	Byk™ 346	0,20	Agente humectante	Byk Chemie
3	Propilenglicol	1,16	Coalescente	BASF / Lyondell
4	Agua desmineralizada	2,58	n.d.	n.d.
5	AMP-95	0,13	Agente neutralizante	Agnus Chemie
6	Dehydran™ 1293	0,26	Antiespumante	Cognis
7	Dispersar Ayd™ W-22	0,19	Agente humectante	Elementis
8	NeoCryl™ BT-24	0,96	Dispersante de pigmento	Avecia BV
9	Tioxide™ TR-92	11,41	Pigmento	Huntsman
10	Darocure 4265	0,50	Fotoiniciador	Ciba

- Los ingredientes 2 y 10 se añadieron a 1 mientras se agitaba. Los ingredientes 3 a 9 se mezclaron previamente en el orden respectivo para preparar la pasta de pigmento. Por último, se añadió esta premezcla y la formulación se mezcló a alta velocidad. Las muestras formuladas se dejaron equilibrar durante al menos 24 horas a temperatura ambiente.

2.2 Resistencia a las manchas (DIN 68.861, Pt 1B)

- Los ejemplos formulados, a excepción de E4, preparados como se ha descrito anteriormente (ya sean transparentes o pigmentados) fueron colados sobre un modelo de pruebas Leneta utilizando una varilla de alambre a un espesor de película húmeda de 100 micras. Las películas coladas se dejaron secar a temperatura ambiente durante 1 hora, seguido por el envejecimiento de los revestimientos a 50°C durante 16 horas. Los revestimientos se dejaron enfriar a temperatura ambiente durante 1 hora.
- En el caso de E4 formulado, la muestra se aplicó (100 micras de espesor de película húmeda) sobre un modelo de pruebas Leneta utilizando una varilla de alambre y se dejó secar a temperatura ambiente durante 5 minutos, seguido

de 5 minutos a 60°C. Posteriormente, la película fue curada por UV (energía 2 x 400 mJ; lámpara UV de mercurio de alta presión = 80W a 240 nm). Por último, la película se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente durante al menos 1 hora. En el caso de la muestra formulada pigmentada se adoptaron las siguientes condiciones de curado UV; 2 x 600 mJ; 120W, 420 nm.

5 Se evaluó entonces la resistencia a las manchas de las tarjetas recubiertas hacia las siguientes manchas: café, etanol (48%), mostaza y vino tinto. En los cuatro casos, un punto (1 cm²) de la respectiva mancha se colocó sobre el revestimiento y se cubrió con un trozo de papel de filtro y un vidrio de reloj. En el caso de la evaluación de la resistencia al café y etanol (48%), el punto se dejó durante 16 horas, mientras que para la mostaza y el vino tinto se dejó durante 5 horas. Después de estos periodos, el punto se limpió suavemente con un pañuelo de papel y la
 10 película se evaluó en cuanto a su integridad. Esto fue clasificado entre 0 y 10, en que 0 = película totalmente destruida/decoloración fuertemente decolorada y 10 = película completamente intacta y sin ningún defecto/decoloración. A continuación, se calculó el valor total de las cuatro respectivas resistencias de la mancha, en donde el valor máximo teórico sería de 40. Los resultados para los revestimientos transparentes se muestran en la Tabla 12 que figura a continuación y para los revestimientos pigmentados en la Tabla 13 que figura a continuación.

15

Tabla 12

MANCHA	E1	E2	E3	E4	E5	E6	CE1	CE2
Café	10	10	10	10	10	10	4	6
Etanol	7	8	8	9	10	9	9	9
Mostaza	10	10	8	10	10	10	2	5
Vino tinto	10	10	10	10	10	10	5	6
Total	37	38	36	39	40	39	20	26

Tabla 13

MANCHA	E1	E2	E3	E4	E5	E6	CE1	CE2
Café	9	8	9	9	6	9	4	5
Etanol	9	8	8	9	9	9	8	9
Mostaza	9	9	8	9	10	10	2	4
Vino tinto	10	10	10	10	10	10	3	5
Total	37	35	36	37	35	38	17	23

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento acuosa, que comprende:
- (i) 20 a 80% en peso de un poliuretano A obtenido mediante reacción de:
- (a) un prepolímero terminado en isocianato formado a partir de componentes que comprenden:
- 5 (1) 20 a 80% en peso de al menos un poliisocianato
- (2) 3 a 10% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato de peso molecular medio ponderal < 500 Dalton, que contiene al menos un grupo de dispersión en agua iónico o potencialmente iónico;
- 10 (3) 0 a 15% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato que contiene grupos dispersantes en agua no iónicos;
- (4) 17 a 77% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto de (3) de peso molecular medio ponderal ≥ 500 Dalton;
- (5) 0 a 20% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto de (2) o (3) de peso molecular medio ponderal < 500 Dalton;
- 15 en que (1), (2), (3), (4) y (5) suman 100%;
en donde los polioles (a)(3) a (5) tienen un contenido total de estructura de anillo $\geq 48\%$ en peso; y
- (b) un compuesto que extiende la cadena de hidrógeno activo;
en donde el poliuretano A tiene un índice de acidez en el intervalo de 8 a 40 mg de KOH/g y un contenido de segmento duro $\geq 40\%$ en peso en peso de poliuretano A; y
- 20 (ii) 80 a 20% en peso de un polímero de vinilo B con una temperatura de transición vítrea $\geq 20^\circ\text{C}$;
en donde (i) y (ii) suman 100%;
composición que, cuando está en forma de una película, exhibe una tasa de transmisión de vapor de la humedad (MVTR) $\leq 500 \text{ g/m}^2/24 \text{ h}$; y
en donde la MVTR se mide como una media después de 1 y 4 días por el método de ensayo ASTM
- 25 D1653-91a y como se describe en esta memoria, medida bajo condiciones tropicales a una temperatura constante de 38°C y una humedad relativa (H.R.) de 90%; y con un espesor de película húmeda de 12 micras.
2. Una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el poliol (a)(4) tiene un contenido de estructura de anillo $\geq 30\%$ en peso.
- 30 3. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el poliuretano A tiene un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 50.000 a 1.000.000 Dalton.
4. Una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero de vinilo B comprende monómeros de vinilo que comprenden en total $\geq 70\%$ en peso de carbono, nitrógeno y halógeno basado en el peso molecular de monómero de vinilo.
- 35 5. Una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el índice de acidez del polímero de vinilo B es ≤ 10 mg de KOH/g de polímero.
6. Una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero de vinilo B se ha formado utilizando un procedimiento de polimerización multi-etapa para formar dos o más fases de polímero de vinilo de diferentes composiciones.
- 40 7. Una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con la reivindicación 6, en donde existe una diferencia en los valores de Tg entre al menos dos fases de polímero de vinilo de $\geq 20^\circ\text{C}$.
8. Una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero de vinilo B tiene un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 50.000 a 6.000.000 Dalton.
- 45 9. Una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero de vinilo B se ha formado en presencia de poliuretano A.
10. Una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende un material multifuncional, curable por radiación.

11. Una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el material multifuncional, curable por radiación, se selecciona del grupo consistente en (met)acrilatos epoxi, (met)acrilatos de uretano, monómeros de (met)acrilato multifuncionales, dispersiones de uretano curables por UV y aductos de amina-(met)acrilato.
- 5 12. Una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que, cuando están en forma de una película, exhibe un valor total de resistencia a las manchas de café, etanol, mostaza y vino tinto de ≥ 30 , en que el índice de resistencia a las manchas se mide por el método descrito en la norma DIN 68 861, Pt 1B y tal como se describe en esta memoria.
- 10 13. Una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende, además, un pigmento.
14. Una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con la reivindicación 13, con una concentración de pigmento de 10 a 35%.
15. Una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que está sustancialmente exenta de disolvente.
- 15 16. Un procedimiento para la fabricación de una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende las siguientes etapas:
- (I) (i) reacción de los componentes (a)(1) a (a)(5) entre sí para formar un prepolímero terminado en isocianato;
- (ii) neutralización del prepolímero terminado en isocianato;
- 20 (iii) dispersión en agua del prepolímero terminado en isocianato;
- (iv) extensión de la cadena del prepolímero terminado en isocianato por reacción con un compuesto que extiende la cadena de hidrógeno activo para formar poliuretano A; y
- (II) mezcla de polímero de vinilo preformado B.
- 25 17. Un procedimiento para la fabricación de una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende las siguientes etapas:
- (I) (i) reacción de los componentes (a)(1) a (a)(5) entre sí para formar un prepolímero terminado en isocianato;
- (ii) neutralización del prepolímero terminado en isocianato;
- (iii) dispersión en agua del prepolímero terminado en isocianato;
- 30 (iv) extensión de la cadena del prepolímero terminado en isocianato por reacción con un compuesto que extiende la cadena de hidrógeno activo para formar poliuretano A;
- (II) mezcla de monómero de vinilo, seguido de la reacción bajo condiciones suficientes para efectuar la polimerización para formar polímero de vinilo B.
- 35 18. Una película, obtenida a partir de una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
19. Un revestimiento, obtenida a partir de una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
20. Un método para revestir las superficies de un sustrato, que comprende la aplicación al sustrato de una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
- 40 21. Un método de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 20, en el que el sustrato es poroso.
22. Un método de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 20, en el que el sustrato es madera.