

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 503**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C08F 283/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2011 PCT/EP2011/072848**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12084668**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2011 E 11794507 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2655458**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato**

30 Prioridad:

20.12.2010 US 201061424705 P
20.12.2010 EP 10195967

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2017

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

HARTIG, JENS;
DARGATZ, MANFRED;
HECHAVARRIA FONSECA, MARIA TERESA y
LOHMEIJER, BAS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 625 503 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

Procedimiento para la preparación de dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato

La presente invención se refiere a un procedimiento novedoso para la preparación de dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato, las dispersiones así obtenidas y su uso.

- 5 Por el documento US 3.705.164 se conoce la preparación de dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato de forma general. Para esto, se polimerizan por radicales monómeros olefínicamente insaturados polimerizables por radicales en presencia de una dispersión de poliuretano con ayuda de catalizadores de polimerización como, por ejemplo, peróxidos o compuestos azoicos. Los catalizadores de polimerización se utilizan preferentemente en presencia de compuestos que tienen una acción reductora. En la descripción y en los ejemplos llevados a cabo
10 explícitamente, las reacciones se inician con ayuda de una mezcla del catalizador de polimerización y del compuesto que tiene una acción reductora a la respectiva temperatura de reacción.

Por el documento EP 1228113 B2 se conoce la preparación de dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato, en la que primero se mezclan la dispersión de poliuretano, monómeros y el componente iniciador a una temperatura de 15 a 35 °C y esta mezcla se lleva a reacción en una etapa de reacción posterior a una temperatura de 80 +/- 10 °C.

- 15 Como ventaja, se indica que la dispersión de poliuretano ya tiene un efecto estabilizante y, aparte de eso, no tiene que añadirse ningún otro emulsionante.

Como componentes iniciadores se revelan distintos peróxidos o compuestos azoicos. No se revela la presencia de compuestos que tienen una acción reductora.

- 20 Resulta desventajosa en el caso de la polimerización de monómeros olefínicamente insaturados en presencia o ausencia de poliuretanos la formación de coágulos durante la reacción. Esto se muestra en el caso del procedimiento de acuerdo con el documento EP 1228113 B2, por ejemplo, con la necesidad de una filtración a través de una criba de 100 µm tras finalizar la reacción; véase ahí el párrafo [0073].

- 25 El documento EP 1173491 B1 describe la polimerización de una mezcla de compuestos etilénicamente saturados mono- y difuncionales en presencia de un poliol de poliéster, de un poliuretano o de un poliacrilato con un sistema de iniciador redox y su uso como barnices.

- 30 El documento EP 1185568 B1 describe el mismo principio de reacción, en el que la polimerización puede realizarse en dos fases. El documento EP 1 391 471 A1 revela la preparación de una dispersión híbrida de poliuretano-poliacrilato acuosa. El poliuretano se base en IPDI, un poliéster alifático, ácido dimetilolpropiónico y butanodiol (Ejemplo 1). El poliuretano contiene 405 mmol de grupos ácidos por kg de poliuretano. Las mezclas monoméricas de acrilato radicalmente polimerizadas se polimerizan en dos fases como máximo a 70 °C en presencia de un compuesto de hierro y un sistema de iniciador redox. En la primera fase se polimeriza una mezcla de acrilato de butilo, metacrilato de metilo y estireno y en la segunda fase se vuelve a polimerizar una mezcla de acrilato de butilo, metacrilato de metilo y estireno. La relación en peso del poliuretano con respecto a la suma de los compuestos etilénicamente insaturados asciende a 30:50.

- 35 En los dos escritos mencionados por último, resulta desventajoso que, para los sistemas de barniz ahí descritos, sea necesario respectivamente un reticulante de alto peso molecular, por ejemplo, una resina de melamina-formaldehído, para la conformación de un recubrimiento y tenga que dosificarse por los formulantes, lo cual conlleva el riesgo de dosificaciones erróneas y, por lo tanto, el incumplimiento de las relaciones reactivas.

- 40 La presente invención se basó en el objetivo de desarrollar nuevas dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato que, sin la necesidad de dosificar un reticulante por el formulante, dan como resultado recubrimientos con buenas propiedades, especialmente altas elasticidades, resistencia al bloqueo y resistencia al agua, que presentan una resistencia a la rotura comparable a las dispersiones de poliacrilato convencionales. Aparte de esto, las dispersiones deberían mostrar un amarilleamiento escaso y, por lo tanto, poder utilizarse para aplicaciones exteriores.

- 45 El objetivo se resolvió por dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato, obtenibles por polimerización por radicales en dos fases de compuestos etilénicamente insaturados en presencia de al menos un poliuretano (P1) en la que en una primera fase una mezcla monomérica (e) de al menos un compuesto etilénicamente insaturado en presencia de al menos un poliuretano (P1),

- 50 al menos un sistema de iniciador redox (I) y al menos un compuesto de hierro (F) se polimerizan por radicales al menos en parte y a continuación en una segunda fase una mezcla monomérica (f) de al menos un compuesto etilénicamente insaturado se polimeriza por radicales, en la que

- 55 el al menos un poliuretano (P1) está constituido exclusivamente de isocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos como componentes estructurales que contienen grupos isocianato y presenta un contenido de grupos ácidos neutralizados al menos parcialmente por debajo de 500 mmol por kg de poliuretano, la mezcla monomérica (e) polimerizada de la primera fase presenta una temperatura de transición vítrea de al menos

50 °C,

la mezcla monomérica (f) polimerizada de la segunda fase presenta una temperatura de transición vítrea de hasta 20 °C, la relación en peso del poliuretano (P1) con respecto a la suma de los compuestos etilénicamente insaturados (e) y (f) de la primera y segunda fase asciende de 50:50 a 30:70, y

- 5 la temperatura durante la polimerización por radicales no asciende a más de 85 °C, y en la que la temperatura de transición vítrea de acuerdo con la norma ASTM D3418-03 se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Las dispersiones de acuerdo con la invención no necesitan ningún reticulante adicional de alto peso molecular para un uso en recubrimientos y son igualmente adecuadas tanto para aplicaciones interiores como para exteriores.

- 10 Muestran especialmente una buena idoneidad como recubrimientos para madera y materiales de madera, por ejemplo, en el caso de filmado, resistencia al bloqueo y blanqueamiento, así como, en una forma de realización preferente, en la transparencia en seco. En el caso de usar el monómero diacetonaacrilamida (DAAM) como componente (e2) o (f2) (véase más abajo), representa una forma de realización preferente de la presente invención añadir a la dispersión dihidrazida de ácido adípico (ADDH, por sus siglas en inglés) como reticulante de bajo peso
- 15 molecular. Puesto que la ADDH se queda predominantemente en la fase acuosa de la dispersión, solo se realiza una reticulación al secar por la eliminación de a la fase acuosa. Por eso, la ADDH puede agregarse ya tras la preparación de la dispersión, de manera que para el usuario no existe ninguna necesidad de dosificar un reticulante adicional.

- 20 Aparte de eso, representa una ventaja que en el procedimiento para la preparación de las dispersiones de acuerdo con la invención no se necesite utilizar ningún emulsionante, agente auxiliar dispersante y/o coloide protector adicional.

En el caso del poliuretano (P1), puede tratarse de cualquier poliuretano que esté constituido exclusivamente de isocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, resumidos en este escrito como (ciclo)alifáticos, como componentes estructurales que contienen grupos isocianato y presente un contenido de grupos ácidos neutralizados al menos

25 parcialmente por debajo de 500 mmol por kg de poliuretano (P1), preferentemente por debajo de 400, más preferentemente por debajo de 350 y de manera incluso más preferentemente por debajo de 300 mmol por kg de poliuretano (P1).

- 30 A este respecto, por grupos ácidos se entienden grupos carboxilo, ácidos que contienen azufre o que contienen fósforo, preferentemente grupos carboxilo o grupos sulfonato y de manera incluso más preferentemente grupos carboxilo.

Estos grupos ácidos pueden neutralizarse total o parcialmente, así, estar presentes en su forma aniónica. Como contraiones para estos grupos aniónicos son preferentes amonio, sodio y/o potasio.

- 35 El uso de isocianatos (ciclo)alifáticos como componentes estructurales del poliuretano reduce un amarilleamiento del poliuretano en el recubrimiento resultante, como sería el caso con el uso de isocianatos aromáticos. En los casos en los que un amarilleamiento del recubrimiento no tiene ninguna importancia sería concebible el uso de isocianatos aromáticos.

Por el contenido indicado de grupos ácidos, el poliuretano (P1) puede dispersarse en agua, de manera que el poliuretano (P1) se usa en forma de una dispersión de poliuretano acuosa y los compuestos etilénicamente insaturados (e) y (f) se hacen reaccionar en una polimerización en emulsión.

- 40 Un mayor contenido de grupos ácidos de los poliuretanos provoca por regla general una mayor susceptibilidad al agua, lo cual se hace notar en una mayor absorción de agua y/o un blanqueamiento más fuerte.

Una característica de acuerdo con la invención representa que la relación en peso del poliuretano (P1) con respecto a la suma de los compuestos etilénicamente insaturados (e) y (f) de la primera y segunda fase asciende de 50: 50 a 30: 70.

- 45 De acuerdo con la invención, no importa si la dispersión de poliuretano se prepara *in situ* antes de la polimerización por radicales o de manera separada de la misma; preferentemente, se prepara separada.

- 50 Técnicamente, las dispersiones de poliuretano se preparan frecuentemente a través del denominado «procedimiento de mezcla de prepolímero». En este, los poliuretanos se preparan primero en un disolvente orgánico, frecuentemente n-metilpirrolidona (NMP), y la solución del poliuretano así obtenida se dispersa a continuación en agua. Durante y/o después de la dispersión en agua, la masa molar del poliuretano puede seguir aumentándose entonces mediante un alargamiento de cadena.

Según el punto de ebullición del disolvente usado, el disolvente permanece, incluso en el caso de una separación por destilación, a mayores o menores porcentajes en la dispersión y ahí influye entonces sobre las propiedades de la dispersión de poliuretano.

- 55 Puesto que no todos los disolventes son toxicológicamente inofensivos, el disolvente usado debería ser lo más

atóxico posible. En lugar de NMP, se conocen entretanto otros disolventes y se usan preferentemente de acuerdo con la invención. Tales disolventes son

- N-(ciclo)alquilpirrolidonas, preferentemente N-etilpirrolidona, como se conoce por el documento WO 2005/090430,
- 5 - mezclas de N-(ciclo)alquilpirrolidonas/dialquiléter de dialquilenglicol, preferentemente N-etilpirrolidona/dimetiléter de dipropilenglicol, o N-alquilcaprolactamas, como se conoce por el documento DE 102007028890, así como
- N-alquilpirrolidinas sustituidas en el anillo, como se conocen, por ejemplo por la solicitud internacional con el número de registro PCT/EP2010/057868 y la fecha de solicitud de 7 de junio de 2010

y se usan, de acuerdo con la invención, preferentemente como sustituto de la NMP tóxica.

10 Dispersiones de poliuretano acuosas preferentes son obtenibles por

I) preparación de un poliuretano haciendo reaccionar

a) al menos un isocianato polivalente con 4 a 30 átomos de C,

b) dioles, de los cuales

15 b1) del 10 al 100 % en moles, con respecto a la cantidad total de los dioles (b), presentan un peso molecular de 500 a 5000, y

b2) del 0 al 90 % en moles, con respecto a la cantidad total de los dioles (b), presentan un peso molecular de 60 a 500 g/mol,

c) dado el caso, otros compuestos polivalentes, distintos a los dioles (b), con grupos reactivos, en los cuales se trata de grupos hidroxilo alcohólicos o grupos amino primarios o secundarios y

20 d) monómeros distintos de los monómeros (a), (b) y (c) con al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato que, aparte de eso, portan al menos un grupo hidrófilo o un grupo potencialmente hidrófilo, mediante lo cual se provoca la dispersabilidad en agua del poliuretano, para dar lugar a un poliuretano en presencia de un disolvente y

II) dispersión posterior del poliuretano en agua,

25 III) en la que antes, durante y/o después de la etapa II pueden añadirse, dado el caso, poliaminas.

Como monómeros (a) se consideran los poliisocianatos usados habitualmente en la química del poliuretano, por ejemplo, di- y poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos, presentando los restos de hidrocarburo alifáticos, por ejemplo, de 4 a 12 átomos de carbono, y presentando los restos de hidrocarburo cicloalifáticos, por ejemplo, de 6 a 15 átomos de carbono, con una funcionalidad de NCO de al menos 1,8, preferentemente de 1,8 a 5 y más preferentemente de 2 a 4, así como sus isocianuratos, biuret, alofanatos y uretdionas.

35 En el caso de los diisocianatos, se trata preferentemente de isocianatos con 4 a 20 átomos de C. Ejemplos de diisocianatos habituales son diisocianatos alifáticos como diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (1,6-diisocianatohexano), diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de tetradecametileno, éster del diisocianato de lisina, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de trimetilhexano o diisocianato de tetrametilhexano, diisocianatos cicloalifáticos como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, los isómeros trans/trans, cis/cis y cis/trans del 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforonadiisocianato), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4- o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano.

También pueden estar presentes mezclas de los diisocianatos mencionados.

40 Resultan preferentes diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos; resultan más preferentes isoforonadiisocianato, diisocianato de hexametileno y 4,4'-di(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI), de manera incluso más preferente isoforonadiisocianato y/o diisocianato de hexametileno.

45 Como poliisocianatos se consideran poliisocianatos que presentan grupos isocianurato, diisocianatos de uretdiona, poliisocianatos que presentan grupos biuret, poliisocianatos que presentan grupos uretano grupos o alofanato, poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintrona, poliisocianatos modificados con uretonimina de diisocianatos de alquileño C₄-C₂₀ lineales o ramificados o diisocianatos cicloalifáticos con 6 a 20 átomos de C en conjunto o sus mezclas.

50 Los di- y poliisocianatos que pueden usarse tienen preferentemente un contenido de grupos isocianato (calculados como NCO, peso molecular = 42) del 10 al 60 % en peso con respecto a la (mezcla de) di- y poliisocianato, preferentemente del 15 al 60 % en peso y más preferentemente del 20 al 55 % en peso.

Resultan preferentes di- y poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo, los diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos mencionados anteriormente, o sus mezclas.

Además, son preferentes

5 1) Poliisocianatos que presentan grupos isocianurato de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos. En este caso, resultan más preferentes los isocianato-isocianuratos alifáticos y/o cicloalifáticos correspondientes y especialmente los que son a base de diisocianato de hexametileno e isoforonadiisocianato. A este respecto, en el caso de los isocianuratos presentes, se trata especialmente de isocianuratos de tris-isocianatoalquilo o de tris-isocianatocicloalquilo, que representan trímeros cíclicos de los diisocianatos, o de mezclas con sus homólogos superiores que presentan más de un anillo de isocianurato. Los isocianato-isocianuratos tienen generalmente un contenido de NCO del 10 al 30 % en peso, especialmente del 15 al 25 % en peso y una funcionalidad de NCO media de 3 a 4,5.

15 2) Diisocianatos de uretdiona con grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente, preferentemente unidos alifática y/o cicloalifáticamente y especialmente los derivados de diisocianato de hexametileno o isoforonadiisocianato. En el caso de los diisocianatos de uretdiona, se trata de productos de dimerización cíclicos de diisocianatos. Los diisocianatos de uretdiona pueden usarse en las preparaciones como componentes únicos o en mezcla con otros poliisocianatos, especialmente los mencionados en 1).

20 3) Poliisocianatos que presentan grupos biuret con grupos isocianato unidos cicloalifática o alifáticamente, preferentemente unidos cicloalifática o alifáticamente, especialmente tris(6-isocianatohexil)biuret o sus mezclas con sus homólogos superiores. Estos poliisocianatos que presentan grupos biuret presentan generalmente un contenido de NCO del 18 al 22 % en peso y una funcionalidad de NCO media de 3 a 4,5.

25 4) Poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o grupos alofanato con grupos isocianato unidos alifática o cicloalifáticamente, preferentemente unidos alifática o cicloalifáticamente como pueden obtenerse, por ejemplo, por reacción de cantidades sobrantes de diisocianato de hexametileno o de isoforonadiisocianato con polialcoholes como, por ejemplo, trimetilolpropano, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, glicerina, 1,2-dihidroxiopropano o sus mezclas. Estos poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o grupos alofanato tienen generalmente un contenido de NCO del 12 al 20 % en peso y una funcionalidad de NCO media de 2,5 a 3.

30 5) Poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona, preferentemente derivados de diisocianato de hexametileno o isoforonadiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona pueden prepararse a partir de diisocianato y dióxido de carbono.

6) Poliisocianatos modificados con uretonimina.

Los poliisocianatos 1) a 6) pueden usarse en mezcla, dado el caso, también en mezcla con diisocianatos.

Como compuestos (a) también pueden usarse isocianatos que, además de los grupos isocianato libres, portan otros grupos isocianato bloqueados, por ejemplo, grupos uretdiona o grupos uretano.

35 Dado el caso, también pueden usarse tales isocianatos que solo portan un grupo isocianato. Generalmente, su porcentaje asciende como máximo al 10 % en moles con respecto a la misma cantidad molar de los monómeros. Los monoisocianatos portan habitualmente otros grupos funcionales como grupos olefínicos o grupos carbonilo y sirven para introducir grupos funcionales en el poliuretano que posibilitan la dispersión o la reticulación u otra reacción análoga al polímero del poliuretano. Para ello, se consideran monómeros como isopropenil- α,α -dimetilbencilisocianato (TMI).

Como dioles (b) se consideran particularmente dioles (b1) de alto peso molecular que tienen un peso molecular de aproximadamente 500 a 5000, preferentemente de aproximadamente 1000 a 4000 g/mol.

45 En el caso de los dioles (b1), se trata especialmente de polioles de poliéster que se conocen por ejemplo, por la «Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie», 4.^a edición, volumen 19, p. 62 a 65. Preferentemente, se usan polioles de poliéster que se obtienen por reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también pueden usarse los anhídridos de ácidos policarboxílicos correspondientes o los ésteres de ácidos policarboxílicos correspondientes de alcoholes inferiores o sus mezclas para la preparación de los polioles de poliéster. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y, dado el caso, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o ser insaturados. Como ejemplos de ello se mencionan: ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido tetracloroftálico, anhídrido del ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido del ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos. Son preferentes ácidos dicarboxílicos de Fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, siendo y un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20, por ejemplo, ácido succínico, ácido adípico, ácido dodecandicarboxílico y ácido sebáico.

5 Como polialcoholes se consideran, por ejemplo, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos como 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, aparte de eso dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Son preferentes neopentilglicol así como alcoholes de Fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, siendo x un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Ejemplos de ello son etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol.

10 Aparte de eso, también se consideran dioles de policarbonato como los que pueden obtenerse, por ejemplo, por la reacción de fosgeno con un excedente de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes estructurales para los polioles de poliéster.

15 También son adecuados dioles de poliéster a base de lactona, tratándose de homopolímeros o copolímeros de lactonas, preferentemente productos de adición que presentan grupos hidroxilo terminales de lactonas de moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Como lactonas se consideran preferentemente aquellas que se derivan de ácidos hidroxicarboxílicos de Fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, siendo z un número de 1 a 20, preferentemente un número impar de 3 a 19, por ejemplo, ϵ -caprolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona y/o metil- ϵ -caprolactona así como sus mezclas. Componentes iniciadores adecuados son, por ejemplo, los alcoholes divalentes de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componentes estructurales para los polioles de poliéster. Son especialmente preferentes los polímeros correspondientes de la ϵ -caprolactona. También pueden utilizarse dioles de poliéster o dioles de poliéter inferiores como iniciadores para la preparación de los polímeros de lactona. En lugar de los polímeros de lactonas también pueden usarse los policondensados correspondientes químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

25 Además, como monómeros (b1) se consideran dioles de poliéter. Pueden obtenerse especialmente por polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina consigo misma, por ejemplo, en presencia de BF_3 o por adición de estos compuestos, dado el caso, en mezcla o sucesivamente, de componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reaccionables, como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxidifenil)-propano o anilina. Resulta más preferente polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrahidrofurano con un peso molecular de 500 a 5000 g/mol, y sobre todo de 1000 a 4500 g/mol; resulta muy especialmente preferente polietilenglicol o polietilenglicol.

30 Los dioles de poliéster y dioles de poliéter también pueden utilizarse como mezclas en la relación 0,1:1 a 1:9.

Representa una forma de realización preferente de la presente invención usar un poliuretano (P1) en el que, en el caso del diol b1), se trate al menos parcialmente de un poliéster que contiene como componente estructural al menos parcialmente un ácido dicarboxílico cíclico 1,2- o 1,3-disustituido, preferentemente un ácido dicarboxílico cíclico 1,3-disustituido, más preferentemente un ácido dicarboxílico aromático 1,3-disustituido en forma incorporada.

35 En principio, la preparación de poliésteres se conoce por «Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie», 4.^a edición, volumen 19, p. 62 a 65. En la forma de realización preferente, se usan polioles de poliéster que se obtienen por reacción de alcoholes b1a) divalentes con ácidos carboxílicos b1b) divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también pueden usarse los anhídridos de ácidos policarboxílicos correspondientes o los ésteres de ácidos policarboxílicos correspondientes de alcoholes inferiores o sus mezclas para la preparación de los polioles de poliéster.

45 Los poliésteres usados al menos parcialmente de acuerdo con la invención contienen al menos en parte, como ácidos carboxílicos divalentes usados o sus derivados, un ácido dicarboxílico b1b1) cíclico 1,2- o 1,3-disustituido, preferentemente un ácido dicarboxílico 1,3-disustituido en forma incorporada. Además de los dos grupos carboxilo en posición 1,2- o 1,3- en el anillo entre sí, los ácidos dicarboxílicos pueden portar opcionalmente otros sustituyentes; preferentemente, no portan ningún otro.

El anillo puede ser cicloalifático o preferentemente aromático.

Ácidos dicarboxílicos b1b1) cíclicos 1,2- o 1,3-disustituidos son ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido tetracloroftálico y anhídrido del ácido endometilentetrahidroftálico; resulta más preferente ácido isoftálico,

50 Además, los poliésteres pueden contener otros ácidos dicarboxílicos b1b2), que son distintos a los ácidos dicarboxílicos b1b1) mencionados.

55 Estos ácidos policarboxílicos b1b2) pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y, dado el caso, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o ser insaturados. Como ejemplos de ello se mencionan: ácido subérico, ácido azelaico, anhídrido del ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos.

Son preferentes ácidos dicarboxílicos de Fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, siendo y un número de 1 a 20,

preferentemente un número par de 2 a 20, por ejemplo, ácido succínico, ácido adípico, ácido dodecandicarboxílico y ácido sebáico.

- 5 La relación de ácidos dicarboxílicos b1b1) cíclicos 1,2- o 1,3-disustituidos respecto a otros ácidos dicarboxílicos b1b2) puede ascender del 10 - 100 % en moles: 90 - 0 % en moles, con respecto a la cantidad total de ácidos di- y policarboxílicos en el poliéster b1), preferentemente del 20 - 90 % en moles: 80 - 10 % en moles, más preferentemente del 30 - 70 % en moles: 70 - 30 % en moles y de manera incluso más preferentemente del 30 - 50 % en moles: 70 - 50 % en moles.

- 10 Como polialcoholes b1a) se consideran, por ejemplo, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos como 1,1- 1,2-, 1,3- o 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, aparte de eso dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Son preferentes neopentilglicol así como alcoholes de Fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, siendo x un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Ejemplos de ello son etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol.

- 15 Además de los dioles (b1), como dioles (b) pueden usarse aún dioles (b2) de bajo peso molecular con un peso molecular de aproximadamente 50 a 500, preferentemente de 60 a 200 g/mol.

- 20 Como monómeros (b2) se usan sobre todo los componentes estructurales de los alcanodios de cadena corta mencionados para la preparación de polioles de poliéster, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,1-dimetil-etano-1,2-diol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, neopentilglicoléster del ácido hidroxipiválico, 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, bis-(4-hidroxiciclohexano)isopropilideno, tetrametilciclobutanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, ciclooctanodiol, norbornanodiol, pinanodiol, decalindiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,4-dietil-octano-1,3-diol, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol B, bisfenol S, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, prefiriéndose los dioles no ramificados con 2 a 12 átomos de C y un número par de átomos de C así como pentanodiol-1,5 y neopentilglicol.

Preferentemente, el porcentaje de los dioles (b1), con respecto a la cantidad total de los dioles (b), asciende del 10 al 100 % en moles, y el porcentaje de los dioles (b2), con respecto a la cantidad total de los dioles (b), asciende del 0 al 90 % en moles. Más preferentemente, la relación de los dioles (b1) respecto a los dioles (b2) asciende de 0,2: 1 a 5: 1, más preferentemente de 0,5: 1 a 2: 1.

- 30 Los monómeros (c), que son distintos de los dioles (b), sirven generalmente para la reticulación o el alargamiento de cadena. Generalmente, son alcoholes no aromáticos más que divalentes, aminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios así como compuestos que, además de uno o varios grupos hidroxilo alcohólicos, portan uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios.

- 35 Alcoholes con una valencia superior a 2, que pueden servir para el ajuste de un cierto grado de ramificación o de reticulación, son, por ejemplo, trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, glicerina, alcoholes de azúcar como, por ejemplo, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomaltitol, o azúcares.

- 40 Aparte de eso, se consideran monoalcoholes que, además del grupo hidroxilo, portan otro grupo reactivo frente a isocianatos, como monoalcoholes con uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios, por ejemplo, monoetanolamina.

- 45 Pueden usarse sobre todo poliaminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios en el procedimiento de mezcla de prepolímeros cuando el alargamiento de cadena o la reticulación debe tener lugar en presencia de agua (etapa III), puesto que, por regla general, las aminas reaccionan más rápido con isocianatos que los alcoholes o el agua. Frecuentemente, esto es necesario cuando se desean dispersiones acuosas de poliuretanos reticulados o poliuretanos con alto peso molecular. En estos casos, se procede de manera que se preparan prepolímeros con grupos isocianato, estos se dispersan rápidamente en agua y a continuación se someten a alargamiento de cadena o a reticulación por la adición de compuestos con varios grupos amino reactivos frente a isocianatos.

También es posible llevar a cabo el alargamiento de cadena con poliaminas con 2 grupos amino primarios y/o secundarios antes de la dispersión en agua, como se enseña, por ejemplo en el documento WO 02/98939.

- 50 Aminas adecuadas para ello son generalmente aminas polifuncionales del intervalo de peso molecular de 32 a 500 g/mol, preferentemente de 60 a 300 g/mol, que contienen al menos dos grupos amino primarios, dos secundarios o uno primario y uno secundario. Ejemplos de ello son diaminas como diaminoetano, diaminopropanos, diaminobutanos, diaminohexanos, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetilanolamina, hidrazina, hidrato de hidrazina o triaminas como dietilentriamina o 1,8-diamino-4-aminometiloctano o aminas superiores como trietilentetramina, tetraetilenpentamina o aminas poliméricas como polietilenaminas, poliacrilonitrilos hidrogenados o poli-N-vinilformamidas al menos parcialmente hidrolizadas respectivamente con un peso molecular hasta 2000,

preferentemente hasta 1000 g/mol.

5 Las aminas también pueden usarse en forma bloqueada, por ejemplo, en forma de las correspondientes cetiminas (véase, por ejemplo, el documento CA-1 129 128), cetazinas (cf., por ejemplo, el documento US-A 4 269 748) o sales de amina (véase, por ejemplo, el documento US-A 4 292 226). También las oxazolidinas, como las que se usan, por ejemplo, en el documento US-A 4 192 937, representan poliaminas bloqueadas que pueden usarse para la preparación de los poliuretanos para el alargamiento de cadena de los prepolímeros. En el caso del uso de poliaminas bloqueadas de este tipo, estas se mezclan generalmente con los prepolímeros en ausencia de agua y esta mezcla a continuación se mezcla con el agua de dispersión o una parte del agua de dispersión, de manera que las poliaminas correspondientes se liberan hidrolíticamente.

10 Preferentemente, se usan mezclas de di- y triaminas, más preferentemente mezclas de isoforondiamina y dietilentriamina.

El porcentaje de poliaminas puede ascender hasta el 10, preferentemente hasta el 8 % en moles y más preferentemente hasta el 5 % en moles, con respecto a la cantidad total de los componentes (b) y (c).

15 El poliuretano preparado en la etapa I puede presentar, por regla general, hasta el 10 % en peso, preferentemente hasta el 5 % en peso, de grupos NCO sin reaccionar.

La relación molar de grupos NCO en el poliuretano preparado en la etapa I respecto a la suma de los grupos amino primarios y secundarios en la poliamina se selecciona en la etapa III, por regla general, de manera que se encuentra entre 3: 1 y 1: 3, preferentemente de 2: 1 y 1: 2, más preferentemente de 1,5: 1 y 1: 1,5; de manera incluso más preferente se encuentra en 1:1.

20 Aparte de eso, para la interrupción de cadena pueden usarse monoalcoholes en cantidades inferiores, es decir, preferentemente en cantidades de menos del 10 % en moles, con respecto a los componentes (b) y (c). Principalmente, sirven para limitar el peso molecular del poliuretano. Ejemplos son metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec.-butanol, terc-butanol, monometiléter de etilenglicol, monoetiléter de etilenglicol, monometiléter de 1,3-propanodiol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (alcohol laurílico) y 2-etilhexanol.

30 Para conseguir la dispersabilidad en agua de los poliuretanos, además de los componentes (a), (b) y (c), los poliuretanos están constituidos de los monómeros (d) distintos de los componentes (a), (b) y (c), que portan al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato y, aparte de eso, al menos un grupo hidrófilo o un grupo que se puede convertir en grupos hidrófilos. En el siguiente texto, el término «grupos hidrófilos o grupos potencialmente hidrófilos» se abrevia con «grupos (potencialmente) hidrófilos». Los grupos (potencialmente) hidrófilos reaccionan con isocianatos mucho más lentamente que los grupos funcionales de los monómeros que sirven para la estructura de la cadena principal polimérica. En el caso de los grupos (potencialmente) hidrófilos, puede tratarse de grupos no iónicos o preferentemente de grupos iónicos, es decir, catiónicos o aniónicos, grupos hidrófilos o de grupos hidrófilos potencialmente iónicos y más preferentemente de grupos hidrófilos aniónicos o de grupos hidrófilos potencialmente aniónicos.

35 El porcentaje de los componentes con grupos (potencialmente) hidrófilos de la cantidad total de los componentes (a), (b), (c) y (d) se dimensiona generalmente de manera que se alcanza el contenido anteriormente descrito de grupos ácidos del poliuretano (P1).

40 Como grupos hidrófilos no iónicos se consideran, por ejemplo, glicoléteres de polietileno puros o mezclados de preferentemente 5 a 100, preferentemente de 10 a 80 unidades de repetición de óxido de etileno. Los glicoléteres de polietileno también pueden contener unidades de óxido de propileno. Si este es el caso, entonces el contenido de unidades de óxido de propileno no debería sobrepasar el 50 % en peso, preferentemente el 30 % en peso, con respecto a los glicoléteres de polietileno mezclados.

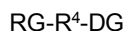
45 El contenido de unidades de óxido de propileno asciende generalmente del 0 al 10, preferentemente del 0 al 6 % en peso, con respecto a la cantidad en peso de todos los monómeros (a) a (d).

Monómeros preferentes con grupos hidrófilos no iónicos son el polietilenglicol y diisocianatos que portan un resto de polietilenglicol terminalmente eterificado. Diisocianatos de este tipo así como procedimientos para su preparación están indicados en las memorias de patente US 3 905 929 y US 3 920 598.

50 Grupos hidrófilos iónicos son sobre todo grupos aniónicos como los grupos sulfonato, los grupos carboxilato y los grupos fosfato en forma de sus sales de metales alcalinos o de amonio así como grupos catiónicos como grupos amonio, especialmente grupos amonio terciarios o grupos amonio cuaternarios protonados.

Como monómeros con grupos potencialmente aniónicos se consideran habitualmente ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos que portan al menos un grupo hidroxilo alcohólico o una grupo amino primario o secundario.

Tales compuestos se representan, por ejemplo, por la Fórmula general



en la que

- 5 RG significa al menos un grupo reactivo frente a isocianato,
 DG representa al menos un grupo que se dispersa activamente y
 R⁴ representa un resto alifático, cicloalifático o aromático que contiene de 1 a 20 átomos de carbono.

Ejemplos de RG son -OH, -SH, -NH₂ o -NHR⁵, en la que R⁵ puede ser metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc-butilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

- 10 Preferentemente, en el caso de tales componentes, se trata, por ejemplo, de ácido mercaptoacético, ácido mercaptopropiónico, ácido tioláctico, ácido mercaptosuccínico, glicina, ácido iminodiacético, sarcosina, alanina, β-alanina, leucina, isoleucina, ácido aminobutírico, ácido hidroxiaacético, ácido hidroxipiválico, ácido láctico, ácido hidroxisuccínico, ácido hidroxidecanoico, ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido etilendiaminotriacético, ácido hidroxidodecanoico, ácido hidroxihexadecanoico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido aminonaftalenocarboxílico, ácido hidroxietanosulfónico, ácido hidroxipropanosulfónico, ácido mercaptoetanosulfónico, ácido mercaptopropanosulfónico, ácido aminometanosulfónico, taurina, ácido aminopropanosulfónico, ácido N-ciclohexilaminopropanosulfónico, ácido N-ciclohexilaminoetanosulfónico así como sus sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos o de amonio y más preferentemente de los ácidos monohidroxicarboxílicos y ácidos monohidroxisulfónicos así como ácidos monoaminocarboxílicos y ácidos monoaminosulfónicos mencionados.
- 20 Resultan incluso más preferentes ácidos dihidroxialquilcarboxílicos, sobre todo con 3 a 10 átomos de carbono, como los que también se describen en el documento US-A 3 412 054. Resultan especiales los compuestos de la fórmula general



- 25 en la que R¹ y R² representan una unidad alcanodiilo C₁ a C₄ y R³ representa una unidad alquilo C₁ a C₄. Sobre todo, son preferentes el ácido dimetilolbutírico y especialmente el ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

Además, son apropiados los ácidos dihidroxisulfónicos y ácidos dihidroxifosfónicos correspondientes como el ácido 2,3-dihidroxipropanofosfónico así como los ácidos correspondientes en los que al menos un grupo hidroxilo está sustituido por un grupo amino, por ejemplo, aquellos de Fórmula



- 30 en la que R¹, R² y R³ pueden tener los mismos significados que los citados anteriormente.

- Por lo demás, son adecuados compuestos dihidroxi con un peso molecular por encima de 500 a 10 000 g/mol con al menos 2 grupos carboxilato, que se conocen por el documento DE-A 4 140 486. Pueden obtenerse por la reacción de compuestos dihidroxi con dianhídridos del ácido tetracarboxílico como dianhídrido del ácido piromelítico o dianhídrido del ácido ciclopentanotetracarboxílico en la proporción molar 2: 1 a 1,05: 1 en una reacción de poliadición. Como compuestos dihidroxi son especialmente adecuados los monómeros (b2) citados como alargadores de cadena así como los dioles (b1).
- 35

Grupos hidrófilos potencialmente iónicos son sobre todo aquellos que se pueden convertir por reacciones de neutralización, de hidrólisis o de cuaternización sencillas en los grupos hidrófilos iónicos mencionados anteriormente, así, por ejemplo, grupos ácidos, grupos anhídrido o grupos amino terciarios.

- 40 Se describen detalladamente monómeros iónicos (d) o monómeros potencialmente iónicos (d), por ejemplo, en «Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie», 4.^a edición, volumen 19, p. 311-313 y, por ejemplo en el documento DE-A 1 495 745.

- Como monómeros potencialmente catiónicos (d), son de especial importancia desde el punto de vista técnico sobre todo monómeros con grupos amino terciarios, por ejemplo: tris-(hidroxialquil)-aminas, N,N'-bis(hidroxialquil)-alquilaminas, N-hidroxialquil-dialquilaminas, tris-(aminoalquil)-aminas, N,N'-bis(aminoalquil)-alquilaminas, N-aminoalquil-dialquilaminas, constando los restos alquilo y unidades alcanodiilo de estas aminas, independientemente entre sí, de 2 a 6 átomos de carbono. Además, se consideran poliéteres que presentan átomos de nitrógeno terciarios con preferentemente dos grupos hidroxilo terminales, como los que son accesibles de manera habitual en sí, por ejemplo, por alcoxilación de aminas que presentan dos átomos de hidrógeno unidos a nitrógeno de amina, por ejemplo, metilamina, anilina o N,N'-dimetilhidrazina. Los poliésteres de este tipo presentan generalmente un peso molar que se encuentra entre 500 y 6000 g/mol.
- 50

Estas aminas terciarias se convierten, o bien con ácidos, preferentemente ácidos minerales fuertes como ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácidos halohídricos, ácidos orgánicos fuertes como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido

acético o ácido láctico, o bien por reacción con medios de cuaternización adecuados como alquilhalogenuros C_1 a C_6 , por ejemplo, bromuros o cloruros, o disulfatos de alquilo C_1 a C_6 o dicarbonatos de alquilo C_1 a C_6 , en las sales de amonio.

5 Como monómeros (d) con grupos amino reactivos frente a isocianatos se consideran ácidos aminocarboxílicos como lisina, β -alanina, los productos de adición mencionados en el documento DE-A2034479 de diaminas diprimarias alifáticas de ácidos carboxílicos α,β -insaturados como el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanocarboxílico así como los ácidos N-aminoalquilaminoalquilcarboxílicos correspondientes, constando las unidades de alcanodiilo de 2 a 6 átomos de carbono.

10 Siempre que se usen monómeros con grupos potencialmente iónicos, su conversión a la forma iónica puede realizarse antes, durante, pero preferentemente después de la poliadición de isocianato, puesto que los monómeros iónicos frecuentemente son difíciles de disolver en la mezcla de reacción. Más preferentemente, los grupos hidrófilos aniónicos están presentes en forma de sus sales con un ion alcalino o un ion de amonio como contraión.

15 Entre estos compuestos mencionados son preferentes ácidos hidroxicarboxílicos, resultan más preferentes ácidos dihidroxialquilcarboxílicos, son incluso más preferentes ácidos α,α -bis(hidroximetil)carboxílicos, especialmente ácido dimetilolbutírico y ácido dimetilolpropiónico y específicamente ácido dimetilolpropiónico.

En una forma de realización alternativa, los poliuretanos pueden contener tanto grupos hidrófilos no iónicos como grupos hidrófilos iónicos, preferentemente de manera simultánea grupos hidrófilos no iónicos y grupos hidrófilos aniónicos.

20 En el ámbito de la química del poliuretano, se conoce en general cómo puede ajustarse el peso molecular de los poliuretanos por la elección de los porcentajes de los monómeros reactivos entre sí así como por la media aritmética del número de los grupos funcionales reactivos por molécula.

Normalmente, los componentes (a), (b), (c) y (d) así como sus respectivas cantidades molares se seleccionan de manera que la relación A: B con

A) la cantidad molar de grupos de isocianato y

25 B) la suma de la cantidad molar de los grupos hidroxilo y la cantidad molar de los grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición asciende de 0,5: 1 a 2: 1, preferentemente de 0,8: 1 a 1,5, más preferentemente de 0,9: 1 a 1,2: 1. De manera incluso más preferentemente, la relación A: B se aproxima lo máximo posible a 1: 1.

30 Además de los componentes (a), (b), (c) y (d), se utilizan monómeros con solo un grupo reactivo generalmente en cantidades de hasta el 15 % en moles, preferentemente hasta el 8 % en moles, con respecto a la cantidad total de los componentes (a), (b), (c) y (d).

La poliadición de los componentes (a) a (d) se realiza generalmente a temperaturas de reacción de 20 a 180 °C, preferentemente de 50 a 150 °C a presión normal.

35 Los tiempos de reacción necesarios pueden extenderse desde unos pocos minutos a varias horas. En el ámbito de la química del poliuretano, se conoce cómo el tiempo de reacción se influye por múltiples parámetros como temperatura, concentración de los monómeros y reactividad de los monómeros.

Para acelerar la reacción de los diisocianatos, pueden usarse los catalizadores habituales. Para esto, se consideran en principio todos los catalizadores usados habitualmente en la química del poliuretano.

40 Estos son, por ejemplo, aminas orgánicas, especialmente aminas terciarias alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, y/o compuestos metálicos orgánicos de ácidos de Lewis. Como compuestos metálicos orgánicos de ácidos de Lewis se consideran, por ejemplo, compuestos de estaño como, por ejemplo, sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de dimetilestaño, diacetato de dibutilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y diacetato de dioctilestaño. También son posibles complejos metálicos como acetilacetatos del hierro, titanio, aluminio, zircón, manganeso, níquel y cobalto. Otros catalizadores metálicos se describen por Blank y col. en «Progress in Organic Coatings», 1999, Vol. 35, páginas 19-29.

45 Compuestos metálicos orgánicos de ácidos de Lewis preferentes son diacetato de dimetilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, acetilacetato de zircón y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionato de zircón.

50 Como catalizadores también pueden usarse catalizadores de bismuto y de cobalto así como sales de cesio. A este respecto como sales de cesio se consideran aquellos compuestos en los que se usan los siguientes aniones: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , J^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1})^-$, $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$

así como $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, representando n los números 1 a 20.

A este respecto, son preferentes carboxilatos de cesio en los que el anión obedece a las fórmulas $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ así como $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ con n de 1 a 20. Las sales de cesio más preferentes presentan como aniones monocarboxilatos de Fórmula general $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, representando n los números 1 a 20. En este caso, hay que

5 mencionar especialmente formiato, acetato, propionato, hexanoato y 2-etilhexanoato.

Como aparatos de polimerización se consideran depósitos de agitación, especialmente cuando, por el uso de disolventes, se garantiza una baja viscosidad y una buena disipación del calor.

10 Si la reacción se lleva a cabo en masa, son apropiadas, a causa de las viscosidades generalmente altas y de los tiempos de reacción generalmente cortos, extrusionadoras, especialmente extrusionadoras de varios husillos autolimpiantes.

15 En los denominados «procedimientos de mezcla de prepolímeros», se prepara primero un prepolímero que porta grupos isocianato. En este caso, los componentes (a) a (d) se seleccionan de manera que la relación A:B de acuerdo con la definición asciende a más de 1,0 a 3, preferentemente de 1,05 a 1,5. El prepolímero se dispersa primero en agua y simultáneamente y/o a continuación se reticula por la reacción de los grupos isocianato con aminas que portan más de 2 grupos amino reactivos frente a isocianatos, o se somete a alargamiento de cadena con aminas que portan 2 grupos amino reactivos frente a isocianatos. También tiene lugar un alargamiento de cadena cuando no se añade ninguna amina. En este caso, se hidrolizan grupos isocianato para dar lugar a grupos amino, que reaccionan por alargamiento de cadena con grupos isocianato que aún quedan de los prepolímeros.

20 El tamaño de partícula medio (valor medio z), medido mediante dispersión de luz dinámica con el Malvern® Autosizer 2 C, de las dispersiones de poliuretano así preparadas no es esencial para la invención y asciende generalmente a <1000 nm, preferentemente a <500 nm, más preferentemente a <200 nm y de manera incluso más preferente entre 20 y por debajo de 200 nm.

25 Las dispersiones de poliuretano tienen generalmente un contenido de sólidos del 10 al 75, preferentemente del 20 al 65 % en peso y una viscosidad de 10 a 500 mPas (viscosímetro de cono de ICI/placas con cabezal de medición C siguiendo el ejemplo de la norma ASTM D4287), medido a una temperatura de 20 °C y a una velocidad de cizallamiento de 250 s⁻¹).

30 De acuerdo con la presente invención, la polimerización por radicales tiene lugar en presencia de las dispersiones de poliuretano preparadas anteriormente de tal manera que se polimerizan dos mezclas monoméricas distintas de un modo que las partículas poliméricas resultan de al menos dos fases distintas, presentando la primera mezcla monomérica (e) polimerizada una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 50 °C, preferentemente de al menos 60 °C y más preferentemente de al menos 70 °C así como un número ácido por debajo de 5 mg de KOH/g y presentando la última mezcla monomérica (f) polimerizada una temperatura de transición vítrea (T_g) de no más de 20 °C, preferentemente de no más de 10 °C, más preferentemente de no más de 0 °C.

35 Un cálculo de la temperatura de transición vítrea según los procedimientos conocidos a base de valores tabulados para monómeros determinados como, por ejemplo, según Fox, no da como resultado necesariamente temperaturas de transición vítrea distintas para las áreas, por ejemplo, cuando se usan reticulantes como monómeros cuya influencia sobre la temperatura de transición vítrea no puede registrarse aritméticamente. Sin embargo, para mezclas monoméricas sin reticulantes, el cálculo de la temperatura de transición vítrea según Fox puede contribuir a buenos valores de aproximación.

40 La temperatura de transición vítrea T_g se determina en este escrito de acuerdo con la prescripción ASTM D3418-03 por calorimetría diferencial de barrido (DSC) con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

A este respecto, las temperaturas de transición vítrea indicadas hacen referencia a polímeros como los que se obtienen de las respectivas mezclas poliméricas (e) o (f) y no a los polímeros de núcleo-envoltura de acuerdo con la presente invención.

45 La primera mezcla monomérica (e) puede estar compuesta preferentemente como sigue

e1) al menos el 60, preferentemente al menos el 70 y más preferentemente al menos el 80 % en peso y hasta el 100, preferentemente hasta el 95 y más preferentemente hasta el 90 % en peso de al menos un (met)acrilato de (ciclo)alquilo,

50 e2) el 0 % en peso, preferentemente al menos el 5 y más preferentemente al menos el 10 % en peso y hasta el 40, preferentemente hasta el 30 y más preferentemente hasta el 20 % en peso de al menos un (met)acrilato o (met)acrilamida que porta al menos un grupo funcional,

e3) del 0 al 15 % en peso, preferentemente del 0 al 10 % en peso y más preferentemente del 0 a 5 % en peso de monómeros polimerizables por radicales con exactamente un enlace doble polimerizable por radicales que contiene al menos un sistema de anillo aromático,

- e4) opcionalmente, ácidos carboxílicos α,β -insaturados, en cantidades de manera que no se sobrepasa el contenido de grupos ácidos anteriormente mencionado, preferentemente el 0 % en peso y
- e5) del 0 al 3 % en peso, preferentemente del 0 al 1, más preferentemente al menos del 0 al 0,5 % en peso de al menos un compuesto que presenta al menos dos enlaces dobles polimerizables por radicales, con la condición de que la suma siempre ascienda al 100 % en peso y se respeten la temperatura de transición vítrea mencionada para esta mezcla monomérica y el contenido de grupos ácidos de acuerdo con la invención.
La segunda mezcla monomérica (f) puede estar compuesta preferentemente como sigue
- f1) al menos el 60, preferentemente al menos el 70 y más preferentemente al menos el 80 % en peso y hasta el 100, preferentemente hasta el 95 y más preferentemente hasta el 90 % en peso de al menos un (met)acrilato de (ciclo)alquilo,
- f2) el 0 % en peso, preferentemente al menos el 5 y más preferentemente al menos el 10 % en peso y hasta el 40, preferentemente hasta el 30 y más preferentemente hasta el 20 % en peso de al menos un (met)acrilato o (met)acrilamida que porta al menos un grupo funcional,
- f3) del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 0 al 3 y más preferentemente el 0 % en peso de monómeros polimerizables por radicales que contienen al menos un sistema de anillo aromático con exactamente un enlace doble polimerizable por radicales,
- f4) opcionalmente, ácidos carboxílicos α,β -insaturados, en cantidades de manera que no se sobrepasa el contenido de grupos ácidos anteriormente mencionado y
- f5) del 0 al 3 % en peso, preferentemente del 0 al 1, más preferentemente al menos del 0 al 0,5 % en peso de al menos un compuesto que presenta al menos dos enlaces dobles polimerizables por radicales,
- con la condición de que la suma siempre ascienda al 100 % en peso y se respeten la temperatura de transición vítrea mencionada para esta mezcla monomérica y el contenido de grupos ácidos de acuerdo con la invención.
- En el caso de los (ciclo)alquil(met)acrilatos (e1) y (f1), se trata preferentemente, independientemente entre sí, de (met)acrilatos de alquilo C_1-C_{20} o (met)acrilatos de cicloalquilo C_5-C_{12} .
- Como ejemplos de alquilésteres del ácido (met)acrílico hay que mencionar metilésteres del ácido (met)acrílico, etilésteres del ácido (met)acrílico, n-propilésteres del ácido (met)acrílico, n-butilésteres del ácido (met)acrílico, iso-butilésteres del ácido (met)acrílico, sec.-butilésteres del ácido (met)acrílico, terc-butilésteres del ácido (met)acrílico, n-pentilésteres del ácido (met)acrílico, iso-pentilésteres del ácido (met)acrílico, 2-metil-butilésteres del ácido (met)acrílico, amilésteres del ácido (met)acrílico, n-hexilésteres del ácido (met)acrílico, 2-etilbutilésteres del ácido (met)acrílico, pentilésteres del ácido (met)acrílico, n-heptilésteres del ácido (met)acrílico, n-octilésteres del ácido (met)acrílico, 2-etilhexilésteres del ácido (met)acrílico, 2-propilheptilésteres del ácido (met)acrílico, n-decilésteres del ácido (met)acrílico, undecilésteres del ácido (met)acrílico y n-dodecilésteres del ácido (met)acrílico.
- Como (met)acrilatos de cicloalquilo hay que mencionar (met)acrilato de ciclopentilo y (met)acrilato de ciclohexilo.
- Son preferentes alquilésteres del ácido (met)acrílico con un resto alquilo C_1-C_{10} , más preferentemente metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de etilo, terc-butiléster del ácido (met)acrílico y acrilato de 2-etilhexilo.
- Especialmente, también son adecuadas mezclas de los alquilésteres del ácido (met)acrílico, por ejemplo, de dos a cuatro, preferentemente de dos a tres y más preferentemente dos.
- Entre los monómeros (e1), resulta preferente especialmente al menos en parte metacrilato de metilo en aquellas cantidades que se alcanza la temperatura de transición vítrea anteriormente mencionada.
- Entre los monómeros (f1), resultan preferentes especialmente al menos en parte acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo en aquellas cantidades que se alcanza la temperatura de transición vítrea anteriormente mencionada.
- En el caso de los monómeros (e2) y (f2), se trata, independientemente entre sí, de al menos un (met)acrilato o (met)acrilamida que porta al menos uno, preferentemente de uno a tres, más preferentemente de uno a dos y de manera incluso más preferentemente precisamente un grupo funcional.
- Resultan preferentes los grupos funcionales seleccionados del grupo que consta de grupos alquilo C_1-C_{10} , grupos hidroxilo, grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos amino terciarios, grupos carbamato, grupos ureido, grupos carbonilo y grupos epoxi, más preferentemente del grupo que consta de grupos hidroxilo, grupos ureido, grupos carbonilo y grupos epoxi.
- Ejemplos de (met)acrilatos de alcoxilalquilo son, por ejemplo, 2-metoxietilésteres del ácido (met)acrílico, 2-etoxietilésteres del ácido (met)acrílico, 4-metoxibutilésteres del ácido (met)acrílico y 2-(2'-metoxietoxi)etilésteres del ácido (met)acrílico.

- (Met)acrilatos de hidroxialquilo son, por ejemplo, formal del ácido (met)acrílico, hidroximetilésteres del ácido (met)acrílico, 2-hidroxietilésteres del ácido (met)acrílico, 2-hidroxipropilésteres del ácido (met)acrílico, 3-hidroxipropilésteres del ácido (met)acrílico y 4-hidroxibutilésteres del ácido (met)acrílico, resultan preferentes 2-hidroxietilésteres del ácido (met)acrílico, 2-hidroxipropilésteres del ácido (met)acrílico, 3-hidroxipropilésteres del ácido (met)acrílico y 4-hidroxibutilésteres del ácido (met)acrílico, resultan más preferentes 2-hidroxietilésteres del ácido (met)acrílico y 4-hidroxibutilésteres del ácido (met)acrílico.
- (Met)acrilatos que portan grupos epoxi son, por ejemplo, glicidilésteres del ácido (met)acrílico y glicidilésteres del ácido crotonico.
- (Met)acrilatos que portan grupos carbonilo son, por ejemplo, etilmetacrilato de 2'-(acetilacetoxi), acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, 2'-(2''-oxoimidazolin-1''-il)etilésteres del ácido metacrílico (metacrilato de ureidoetilo), diacetonaacrilamida (DAAM) y diacetonaacrilamida, son preferentes etilmetacrilato de 2'-(acetilacetoxi), metacrilato de ureidoetilo y diacetonaacrilamida.
- Monómeros (e2) preferentes son 2-hidroxietilésteres del ácido acrílico, éster de 4-hidroxibutilo del ácido acrílico, éster de 2-hidroxietilo del ácido metacrílico, metacrilato de ureidoetilo y diacetonaacrilamida.
- 15 Monómero (f2) preferente es metacrilato de glicidilo, metacrilato de ureidoetilo y diacetonaacrilamida.
- Monómeros (e3) y (f3) son aquellos monómeros polimerizables por radicales que contienen al menos un sistema de anillo aromático.
- Como compuestos vinilaromáticos se consideran estireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, α - y p-metilestireno, α -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno.
- 20 Ácidos carboxílicos α,β -insaturados (e4) y (f4) son, por ejemplo, ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Los ácidos pueden estar neutralizados al menos parcialmente con amonio, potasio y/o sodio.
- En esta descripción, el ácido (met)acrílico representa ácido metacrílico y ácido acrílico.
- Los reticulantes (e5) y (f5) son aquellos que presentan al menos dos enlaces dobles polimerizables por radicales, preferentemente de 2 a 6, más preferentemente de 2 a 4, de manera incluso más preferente de 2 a 3 y de manera especialmente precisa 2.
- Resultan preferentes los enlaces dobles polimerizables por radicales seleccionados del grupo que consta de acrilato, metacrilato, aliléter y aliléster.
- 30 Monómeros (e5) y (f5) preferentes son acrilato de alilo, metacrilato de alilo, acrilato de metalilo, metacrilato de metalilo, di- y poli(met)acrilatos, 1,2-, diacrilato de 1,3- y 1,4-butandiol, (met)acrilato de 1,2- y 1,3-propilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexandiol, di(met)acrilato de 1,2-etilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetiloletano, tri- y tetra(met)acrilato de pentaeritritol así como benceno de divinilo.
- 35 Monómeros (e5) y (f5) más preferentes son acrilato de alilo, metacrilato de alilo, diacrilato de 1,4-butandiol, di(met)acrilato de 1,6-hexandiol, di(met)acrilato de 1,2-etilenglicol y benceno de divinilo.
- La relación en peso de la suma de los monómeros (e) respecto a la suma de los monómeros (f) puede alcanzar de 10:90 a 90:10, preferentemente de 20:80 a 80:20, más preferentemente de 30:70 a 70:30, de manera incluso más preferente de 40:60 a 60:40 y especialmente, de manera aproximada, 50:50.
- 40 El producto obtenido en la última fase presenta, por regla general, un tamaño de partícula de 50 a 300 nm, preferentemente de 60 a 250, más preferentemente de 70 a 200 nm. Como tamaño de partícula para este producto se considera el diámetro medio en peso de la partícula polimérica en la dispersión (determinado de acuerdo con la norma ISO13321 con un medidor de partículas de alto rendimiento (HPPS, por sus siglas en inglés) de la empresa Malvern a 22 °C y una longitud de onda de 633 nm).
- 45 Representa una ventaja de la presente invención que pueda prescindirse de la presencia de emulsionantes, agentes auxiliares dispersantes y coloides protectores adicionales.
- Se denominan emulsionantes aquellos compuestos que son capaces de estabilizar, por la reducción de la tensión interfacial entre una fase orgánica y una fase acuosa, una dispersión de estas fases.
- 50 En el contexto de la presente invención, como iniciadores de polimerización se consideran sistemas de iniciador redox (I) a partir de un componente oxidante (11) y de un componente reductor (12), que son capaces de provocar una polimerización en emulsión radical en medios acuosos. Se usan generalmente en cantidades del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 al 4 % en peso, con respecto a los monómeros.

Compuestos (11) habituales son peróxidos inorgánicos, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio y de amonio y peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos como peróxido de dibenzoilo o hidroperóxido de terc-butilo así como compuestos azoicos como dinitrol del ácido azoisobutírico.

5 Como otros ejemplo se mencionan peroxodisulfatos, por ejemplo, peroxodisulfato de potasio, de sodio o de amonio, peróxidos, por ejemplo, peróxido de sodio o peróxido de potasio, perboratos como, por ejemplo, perborato de amonio, de sodio o de potasio, monopersulfatos, por ejemplo, monopersulfato de amonio, de sodio o de potasio, así como sales de ácidos peroxicarboxílicos, por ejemplo, monoperoxifalato de amonio, de sodio, de potasio o de magnesio, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-amilo, hidroperóxido de cumilo, ácido peracético, ácido perbenzoico, ácido monoperftálico o ácido meta-cloroperbenzoico así como peróxidos de cetonas, peróxidos de dialquilo, peróxidos de diacilo o peróxidos acilo-alquilo mixtos.

10 Ejemplos de peróxidos de diacilo son peróxido de dibenzoilo y peróxido de diacetilo. Ejemplos de peróxidos de dialquilo son peróxido de di-terc-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de bis-(α , α -dimetilbencil) y peróxido de dietilo.

15 Un ejemplo de peróxidos acilo-alquilo mixtos es perbenzoato de terc-butilo. Peróxidos de cetonas son, por ejemplo, peróxido de acetona, peróxido de butanona y 1,1'-peroxi-bis-ciclohexanol. Además, se mencionan, por ejemplo, 1,2,4-trioxolano o 9,10-dihidro-9,10-epidioxidoantraceno.

20 Preferentemente, co iniciadores reductores (12) son el ácido hidroximetanosulfínico, ácido isoascórbico o ácido ascórbico así como respectivamente sus derivados y sales, preferentemente las sales de sodio, más preferentemente se usan ácido ascórbico y la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico. El último puede obtenerse, por ejemplo, como Rongalit® C la empresa BASF o como Bruggolit® FF6M de la empresa Brüggemann.

En el caso del al menos un compuesto de hierro (F), se trata preferentemente de sales de hierro (II), más preferentemente de sales de hierro (II) complejadas, pudiéndose tratar, en el caso del formador de complejos, por ejemplo, de tetraacetato de etilendiamina o triacetato de nitrilo y sus sales de sodio, de potasio o de amonio.

25 La preparación de las dispersiones poliméricas acuosas según el procedimiento de la polimerización en emulsión radical se conoce en sí (cf. Houben-Weyl, «Methoden der organischen Chemie», volumen XIV, «Makromolekulare Stoffe», I. c., página 133 y ss.).

30 Ha demostrado especialmente su eficacia un procedimiento de afluencia, en el que se disponen el poliuretano (P1) así como al menos una parte del iniciador (11) y la polimerización se inicia por la adición del iniciador (12) y de los monómeros (e). Tras la reacción completa o parcial de los monómeros (e), se suministra entonces la mezcla monomérica (f) y la polimerización continúa hasta la conversión fundamentalmente completa.

En otra forma de realización, se dispone el poliuretano (P1) y se añaden simultáneamente de manera dosificada la mezcla monomérica (f) y una parte del iniciador (11) para el inicio. Tras la reacción completa o parcial de los monómeros (e), se suministra entonces la mezcla monomérica (f) y la polimerización continúa hasta la conversión fundamentalmente completa.

35 Por regla general, el componente reductor (12) del iniciador (I) se añade poco después del inicio de la adición del componente (I1), pero también puede añadirse simultáneamente con el componente (I1).

40 La secuencia de los monómeros (e) y (f) depende de si se quiere conseguir entre las envolturas individuales una transición de las propiedades con un gradiente, para esto se empieza con el suministro de la mezcla monomérica (f) ya en una conversión parcial de la mezcla monomérica (e), o si primero se deja reaccionar fundamentalmente la mezcla monomérica (e) y solo a continuación se suministra la mezcla monomérica (f).

A este respecto, los monómeros pueden distribuirse en varias afluencias y preverse a velocidad de dosificación variable y/o contenido variable de uno o varios monómeros.

45 Opcionalmente, también pueden estar presentes reguladores de peso molecular. Por la presencia de reguladores en una polimerización, por la interrupción de cadena y el inicio de una nueva cadena por el nuevo radical así producido, por regla general, se reduce el peso molecular del polímero producido y, con la presencia de reticulantes, también se reduce el número de puntos de reticulación (densidad de reticulación). Si la concentración de reguladores aumenta en el transcurso de una polimerización, entonces se sigue reduciendo la densidad de reticulación en el transcurso de la polimerización.

50 Se conocen reguladores de polimerización de este tipo, por ejemplo, puede tratarse de compuestos mercapto, como, preferentemente, mercaptano de dodecilo terciario, mercaptano de n-dodecilo, ácido iso-octilmercatopropiónico, ácido mercaptopropiónico, α -metilestireno dimérico, éster del ácido 2-etilhexiltioglicólico (EHTG), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO) o terpinolenos. Los reguladores de peso molecular se conocen y se describe, por ejemplo, en Houben-Weyl, «Methoden der organischen Chemie», vol. XIV/1, p. 297 y ss., 1961, Stuttgart.

55 De acuerdo con la invención, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de no más de 85 °C, preferentemente de 50 a 85 °C, más preferentemente de 60 a 85 °C.

Las dispersiones poliméricas acuosas así obtenidas tienen preferentemente un contenido de sólidos del 30 al 65, más preferentemente del 35 al 55 % en peso.

Tras la preparación, si se desea, las dispersiones pueden someterse a una desodorización física.

5 Una desodorización física puede consistir en que se dispersa el átomo de la dispersión con vapor de agua, un gas que contiene oxígeno, preferentemente aire, nitrógeno o dióxido de carbono supercrítico, por ejemplo, en un mezclador agitador, como el que se describe en el documento DE-AS 12 48 943, o en una columna de contracorriente, como la que se describe en el documento DE-A 196 21 027.

10 Las dispersiones de acuerdo con la invención son apropiadas de manera ventajosa para recubrir e impregnar sustratos. Sustratos adecuados son madera, chapa de madera, papel, cartulina, cartón, producto textil, cuero, material no tejido, superficies de plástico, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, metales o metales recubiertos.

En una forma de realización preferente, las dispersiones de acuerdo con la invención se usan para recubrir madera y chapa de madera, más preferentemente madera.

Es posible el uso de madera en aplicaciones exteriores o interiores, preferentemente en aplicaciones exteriores.

15 Ejemplos de aplicaciones exteriores de madera son, por ejemplo, puertas y ventanas.

Ejemplos de aplicaciones interiores de madera son, por ejemplo, parqué y muebles, así como aplicaciones de carpintería y de ebanistería.

Ejemplos de subsuelos de madera son roble, píceas, pino, haya, arce, castaño, plátano, robinia, fresno, abedul, pino piñonero, meranti y olmo, así como corcho.

20 Las dispersiones preparadas de acuerdo con la invención se mezclan con otros componentes típicos para las aplicaciones citadas, por ejemplo, tensioactivos, detergentes, colorantes, pigmentos, cargas o fotoestabilizadores.

Otro objeto de la presente invención son masas de recubrimiento que contienen al menos una dispersión polimérica de acuerdo con la invención así como objetos recubiertos con esta.

25 Las preparaciones de aglutinante de acuerdo con la invención se utilizan preferentemente en pinturas acuosas. Estas pinturas están presentes, por ejemplo, en forma de un sistema no pigmentado (barniz transparente) o un sistema pigmentado. El porcentaje de pigmentos puede describirse mediante la concentración de volumen de pigmento (PVK, por sus siglas en alemán). La PVK describe la relación del volumen de pigmentos (V_P) y cargas (V_F) respecto al volumen total, que consta de los volúmenes de aglutinante (V_B), pigmentos y cargas de una película de recubrimiento seca en porcentaje: $PVK = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B)$. Las pinturas se pueden clasificar mediante el PVK, por ejemplo, como sigue:

pintura para interior con alto contenido de relleno, resistente al lavado, aprox. blanca/mate	85
pintura para interior, resistente a la abrasión, blanca/mate	aprox. 80
pintura semibrillante, mate-satinada	aprox. 35
pintura semibrillante, de brillo satinado	aprox. 25
pintura de alto brillo	aprox. 15-25
pintura para fachadas exteriores, blanca	aprox. 45-55
barniz transparente	< 5

Estas dispersiones se usan preferentemente en $PVK < 50$, más preferentemente $PVK < 35$ y aún más preferentemente en sistemas poco llenos ($PVK < 25$) y barnices transparentes ($PVK < 5$).

35 Cargas adecuadas en sistemas de barniz transparente son, por ejemplo, agentes de mateado que afectan mucho así, de manera deseada, al brillo. Por regla general, los agentes de mateado son transparentes y pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos. Cargas inorgánicas a base de sílice son las más adecuadas y están comercialmente disponibles de manera generalizada. Ejemplos son las marcas Syloid® de la empresa W.R. Grace & Company y las marcas Acematt® de la empresa Evonik GmbH. Agentes de mateado orgánicos pueden obtenerse, por ejemplo, de la empresa BYK-Chemie GmbH con las marcas Ceraflour® y Ceramat®, y de la empresa Deuteron GmbH con la marca Deuteron MK®. Otras cargas adecuadas para pinturas de dispersión son aluminosilicatos, como feldespatos, 40 silicatos, como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérricos, como carbonato de calcio, por ejemplo, en forma de calcita o creta, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérricos, como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc. De acuerdo con la naturaleza, en pinturas se prefieren cargas con tamaño de partículas fino. Las

cargas pueden usarse como componentes individuales. Sin embargo, en la práctica, han probado especialmente su eficacia mezclas de cargas, por ejemplo, carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Por regla general, las pinturas brillantes presentan solo pequeñas cantidades de cargas con un tamaño muy fino de partículas o no contienen ninguna carga.

- 5 Las cargas con un tamaño fino de partículas también pueden usarse para aumentar el poder cubriente y/o para la reducción de pigmentos blancos. Para ajustar el poder cubriente del tono del color y de la intensidad del color se usan preferentemente mezclas de pigmentos de color y cargas.

- Pigmentos adecuados son, por ejemplo, pigmentos blancos inorgánicos como dióxido de titanio, preferentemente en la forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato de plomo alcalino, trióxido de antimonio, litoponas (sulfuro de zinc + sulfato de bario) o pigmentos coloreados, por ejemplo, óxidos de hierro, negro de humo, grafito, cromato de zinc, verde de cobalto, azul ultramar, negro manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul de París o verde de Schweinfurt. Además de los pigmentos inorgánicos, las pinturas de dispersión de acuerdo con la invención también pueden contener pigmentos de color, por ejemplo, sepia, gutagamba, pardo de Cassel, rojo de toluidina, pararrojo, amarillo Hanse, índigo, colorantes azoicos, colorantes antraquinoides e indigoides así como dioxazina, pigmentos de quinacridona, de ftalocianina, de isoindolinona y de complejos metálicos. También son adecuados pigmentos blancos sintéticos con inclusiones de aire para aumentar la dispersión de luz, como las dispersiones Rhopaque® y AQACell®. Además, son adecuadas las marcas Luconyl® de la empresa BASF SE como, por ejemplo, el amarillo Lyconyl®, marrón Luconyl® y rojo Luconyl®, especialmente las variantes transparentes.

- 20 Los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención (pinturas acuosas), además de la dispersión polimérica, pueden contener dado el caso polímeros formadores de película, pigmento y otros agentes auxiliares adicionales.

- Entre los agentes auxiliares habituales se incluyen agentes humectantes o dispersantes, como polifosfatos de sodio, potasio o amonio, sales de metales alcalinos y sales de amonio de copolímeros de ácido acrílico o de anhídrido de ácido maleico, polifosfonatos, como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfórico, sodio así como sales del ácido naftalensulfónico, especialmente sus sales de sodio.

- 25 Son más importantes los agentes auxiliares de formación de película, los espesantes y los antiespumantes. Agentes auxiliares de formación de película adecuados son, por ejemplo, Texanol® de la empresa Eastman Chemicals y los éteres y ésteres de glicol, por ejemplo, comercialmente disponibles de la empresa BASF SE, con los nombres Solvenon® y Lusolvan®, y de la empresa Dow con el nombre comercial Dowanol®. La cantidad asciende preferentemente a < 10 % en peso y más preferentemente a < 5 % en peso de la formulación total. También es posible formular completamente sin disolventes.

- Otros agentes auxiliares adecuados son agentes de dilatación, antiespumantes, biocidas y espesantes. Espesantes adecuados son, por ejemplo, espesantes asociativos, como espesantes de poliuretano. La cantidad del espesante asciende preferentemente a menos del 2,5 % en peso, más preferentemente a menos del 1,5 % en peso de espesante, con respecto al contenido de sólidos de la pintura. Otros indicios de formulación para pinturas de madera están descritos detalladamente en «water-based acrylates for decorative coatings» de los autores M. Schwartz y R. Baumstark, ISBN 3-87870-726-6.

- La preparación de las pinturas de acuerdo con la invención se realiza de manera conocida por la mezcla de los componentes en dispositivos de mezcla habituales para ello. Ha demostrado su eficacia preparar una pasta acuosa o dispersión a partir de los pigmentos, agua y, dado el caso, los agentes auxiliares, y solo entonces mezclar el aglutinante polimérico, es decir, por regla general, la dispersión acuosa del polímero con la pasta de pigmento o la dispersión de pigmento.

La pintura de acuerdo con la invención puede aplicarse de manera habitual sobre sustratos, por ejemplo, por difusión, pulverización, inmersión, revestimiento con rodillo, revestimiento con espátula.

- 45 En este escrito, las indicaciones de ppm y de porcentaje usadas hacen referencia, a menos que se indique lo contrario, a las ppm y porcentajes en peso.

Ejemplos

Se preparó un poliuretano PU-I como sigue:

- 50 392 g (0,196 mol) de un poliesterol del índice de OH 56, preparado a partir de una mezcla equimolar de ácido adipico y ácido isoftálico y 1,6-hexanodiol, 39,4 g (0,294 mol) de ácido dimetilolpropiónico, 70,6 g (0,784 mol) de 1,4-butanodiol y 98 g de acetona se dispusieron en un aparato de presión y se calentaron a 45 °C. Para esto, se añadieron 339,2 g (1,526 mol) de isoforonadiisocianato y se agitaron durante cuatro horas a 90 °C. Después, se diluyó con 800 g de acetona, se descomprimió a presión normal y se refrigeró a 35 °C. El contenido de NCO de la solución se determinó al 1,4 % en peso.

- 55 Tras la adición de 3,9 g (0,0229 mol) de isoforondiamina y 31,0 g (0,2646 mol) de dietilentriamina, se dispersó con 1260 g de agua en el plazo de 10 minutos. Inmediatamente después, se agregó una mezcla de 10,5 g (0,1022 mol)

ES 2 625 503 T3

de dietilentriamina, 98 g de agua y 250 g de agua y luego la acetona se separó por destilación. Se obtuvo una dispersión de poliuretano acuosa con el 38 % de contenido sólido.

5 Como poliuretano PU-II, se usó un producto comercial de la empresa BASF SE, Ludwigshafen. PU-II es una dispersión de poliuretano alifática a base de poliéter (empresa BASF, con un tamaño de partícula de 70 nm (medido por dispersión de luz)), a base de isoforonadiisocianato y un glicol de polialquileño con un peso molecular medio en peso de 4000 g/mol y un tamaño de partícula de 70 nm (medido por dispersión de luz).

Se preparó una dispersión de poliacrilato PA-I como sigue:

10 En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) en atmósfera de nitrógeno 200,8 g de agua desionizada y 35,0 g de una solución acuosa al 15 % de laurilsulfato de sodio y se calentaron con agitación a 87 °C.

15 Al alcanzar esta temperatura, se agregaron 29,8 g de la afluencia 1 y a continuación, con mantenimiento de la temperatura, 2,0 g de la afluencia 3 y se polimerizaron durante 5 minutos. Después, con inicio simultáneo, se dosificaron continuamente la cantidad residual de la afluencia 1 en el plazo de 120 minutos y, paralelamente a esto, la cantidad residual de la afluencia 3 en el plazo de 165 minutos con caudales de cantidad constantes. Tras la finalización de la afluencia 1, se inició la afluencia 2 y se dosificó continuamente con caudal de cantidad constante en el plazo de 45 minutos.

Afluencia 1 (mezcla homogénea de):

329,1 g de agua desionizada
23,3 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
5,7 g de una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida
5,1 g de ácido acrílico
27,0 g de una solución al 25 % en peso de metacrilato de ureido en metacrilato de metilo (Plex® 6844-O de la empresa Röhm GmbH)
199,2 g de metacrilato de metilo y
285,5 g de acrilato de 2-etilhexilo

Afluencia 2 (mezcla homogénea de):

174,4 g de agua desionizada
8,9 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
5,1 g de ácido acrílico
27,0 g de una solución al 25 % en peso de metacrilato de ureido en metacrilato de metilo (Plex® 6844-O de la empresa Röhm GmbH) y
148,2 g de metacrilato de metilo,

Afluencia 3 (solución homogénea de):

13,0 g de agua desionizada y
1,0 g de peróxidosulfato de sodio

20 Tras finalizar las afluencias 2 y 3, la mezcla de polimerización se dejó reaccionar otros 30 minutos a 87 °C. A continuación, con inicio simultáneo, se dosificaron continuamente a la mezcla de polimerización, a través de las tuberías de afluencia separadas, 22,4 g de una solución de peróxido de hidrógeno acuosa al 5 % en peso y una solución de 1,0 g de ácido ascórbico y 26,5 g de agua desionizada en el plazo de 60 minutos con caudales de cantidad constantes.

A continuación, la dispersión polimérica acuosa obtenida se refrigeró a temperatura ambiente, se neutralizó con 5,9 g de una solución de amoníaco acuosa al 25 % en peso y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Los 1544 g de la dispersión polimérica acuosa obtenidos presentaron un contenido de sólidos del 44,7 % en peso. La temperatura mínima de formación de película (MFT, por sus siglas en alemán) ascendió a 13 °C. La dispersión polimérica acuosa diluida con agua desionizada presentó un diámetro de partícula de 95 nm determinado mediante dispersión de luz dinámica. La temperatura de transición vítrea de la primera fase, medida con DSC, ascendió a -5 °C y la de la segunda fase ascendió a 105 °C.

Ejemplo comparativo 1:

En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) en atmósfera de nitrógeno

105,7 g de agua desionizada y

209,3 g del PU-I anteriormente preparado

10 y se calentaron a 85 °C con agitación. Al alcanzar esta temperatura, se agregaron 24,0 g de una solución acuosa al 10 % en peso de solución de hidroperóxido de terc-butilo y 40,0 g de agua.

A continuación, con mantenimiento de la temperatura, se dosificaron continuamente 63,6 g de una solución acuosa al 2,87 % de Rongalit C (sal de sodio del ácido hidroximetanosulfónico, empresa BASF) con caudal de cantidad constante en el plazo de 140 minutos. Cinco minutos tras el inicio de la afluencia de Rongalit C, se dosificaron continuamente 89,6 g de estireno paralelamente a la mezcla de polimerización con caudal de cantidad constante en el plazo de 40 minutos. Diez minutos tras el final de la afluencia de estireno, se dosificó continuamente afluencia 2 con caudal de cantidad constante en el plazo de 40 minutos.

Tras finalizar la afluencia 2, la mezcla de polimerización se dejó reaccionar otros 30 minutos a 85 °C.

20 A continuación, la dispersión polimérica acuosa obtenida se refrigeró a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Afluencia 2 (mezcla homogénea de)

3,36 g de metacrilato de glicidilo

3,36 g de acrilato de hidroxietilo

43,10 g de metacrilato de metilo

28,56 g acrilato de butilo

La dispersión polimérica acuosa obtenida presentó un contenido de sólidos del 40,1 % en peso. Durante la síntesis, se produjo la formación de más de 2 g de coágulos quebradizos en la pared de vidrio y el agitador.

Ejemplo 1:

25 En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) en atmósfera de nitrógeno

206,3 g de agua desionizada y

194,6 g del PU-I anteriormente preparado y

30 4,8 g de una solución acuosa al 0,5 % de Dissolvine® E-FE6 (complejo de tetraacetato de hierro-potasio-etilendiamina de la empresa Azko)

y se calentaron a 60 °C con agitación. Al alcanzar esta temperatura, se agregaron 3,0 g de una solución acuosa al 10 % en peso de solución de hidroperóxido de terc-butilo y 5,0 g de agua.

35 A continuación, con mantenimiento de la temperatura, se dosificaron continuamente 7,9 g de una solución acuosa al 2,87 % de Rongalit C (empresa BASF) con caudal de cantidad constante en el plazo de 140 minutos. Cinco minutos tras el inicio de la afluencia de Rongalit C, se dosificó continuamente afluencia 1 paralelamente a la mezcla de polimerización con caudal de cantidad constante en el plazo de 40 minutos. Diez minutos tras el final de la afluencia 1, se dosificó continuamente afluencia 2 con caudal de cantidad constante en el plazo de 40 minutos.

Tras finalizar la afluencia 2, la mezcla de polimerización se dejó reaccionar otros 30 minutos a 60 °C.

A continuación, la dispersión polimérica acuosa obtenida se refrigeró a temperatura ambiente, se añadieron 2,02 g

ES 2 625 503 T3

de dihidrazida de ácido adípico en 14,8 g de agua y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Afluencia 1 (mezcla homogénea de):

4,03 g de diacetonaacrilamida
4,03 g de monoacrilato de butanodiol
5,04 g de acrilato de butilo
5,04 g de estireno
32,26 g de metacrilato de metilo

Afluencia 2 (mezcla homogénea de)

81,31 g de acrilato de butilo
36,29 g de metacrilato de metilo

5 La dispersión polimérica acuosa obtenida presentó un contenido de sólidos del 40,6 % en peso, un tamaño de partícula de 133 nm (determinado por medidor de partículas de alto rendimiento, HPPS) y una temperatura mínima de formación de película de 10 °C. Con este tipo de guía de reacción, se produjeron menos de 0,1 g de coágulos en la dispersión.

Ejemplo comparativo 2:

En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) en atmósfera de nitrógeno

127,5 g de agua desionizada y
324,3 g del PU-I anteriormente
preparado

10

y se calentaron a 85 °C con agitación (150 revoluciones por minuto, agitador de ancla). Al alcanzar esta temperatura, se agregaron 17,1 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio.

15 Dos minutos después de esta adición, con mantenimiento de la temperatura, se dosificaron continuamente 60,0 g de metacrilato de metilo (afluencia 1) a la mezcla de polimerización con caudal de cantidad constante en el plazo de 70 minutos. A continuación, se dosificó continuamente afluencia 2 con caudal de cantidad constante en el plazo de 70 minutos.

Tras finalizar la afluencia 2, la mezcla de polimerización se dejó reaccionar otros 90 minutos a 85 °C.

A continuación, la dispersión polimérica acuosa obtenida se refrigeró a temperatura ambiente, se mezclaron con 2,4 g de dihidrazida de ácido adípico en 17,6 g de agua desionizada y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Afluencia 2 (mezcla homogénea de)

4,80 g de diacetonaacrilamida
37,20 g de metacrilato de metilo
18,0 g de metacrilato de n-butilo

20

La dispersión polimérica acuosa obtenida presentó un contenido de sólidos del 39,1 % en peso. Durante la síntesis, se produjo la formación de, en conjunto, más de 8 g de coágulos quebradizos en la pared de vidrio, el agitador y en la dispersión.

Ejemplo comparativo 3:

25 En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) en atmósfera de nitrógeno

ES 2 625 503 T3

0,17 g de agua desionizada y
348,8 g del PU-I anteriormente preparado

y se calentaron a 85 °C con agitación (150 revoluciones por minuto, agitador de ancla). Al alcanzar esta temperatura, se agregaron 64,0 g de una solución acuosa al 3,75 % en peso de hidroperóxido de t-butilo.

- 5 Tras esta adición, con inicio simultáneo, se dosificó continuamente, con mantenimiento de la temperatura, 63,55 g de una solución acuosa al 2,87 % de Rongalit C a la mezcla de polimerización con caudal de cantidad constante en el plazo de 140 minutos y se dosificó homogéneamente una mezcla de 12,0 g de diacrilato de butanodiol con 72,0 g de estireno en el plazo de 40 minutos (afluencia 1). Tras el final de la afluencia 1, se dosificó continuamente afluencia 2 con caudal de cantidad constante en el plazo de 40 minutos.

Tras finalizar la afluencia 2, la mezcla de polimerización se dejó reaccionar otros 90 minutos a 85 °C.

- 10 A continuación, la dispersión polimérica acuosa obtenida se refrigeró a temperatura ambiente, se mezclaron con 2,4 g de dihidrazida de ácido adípico en 17,6 g de agua desionizada y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Afluencia 2 (mezcla homogénea de)

4,80 g de diacetonaacrilamida

31,20 g de acrilato de etilo

La dispersión polimérica acuosa obtenida presentó un contenido de sólidos del 40,0 % en peso. Durante la síntesis, se produjo la formación de, en conjunto, más de 6 g de coágulos en la pared de vidrio, el agitador y en la dispersión.

15 Ejemplo 2:

En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) en atmósfera de nitrógeno

138,7 g de agua desionizada y

324,3 g del PU-I anteriormente preparado y

2,4 g de una solución acuosa al 1 % de Dissolvine E-FE6 (empresa Azko)

- 20 y se calentaron a 60 °C con agitación. Al alcanzar esta temperatura, se agregaron 3,0 g de una solución acuosa al 10 % en peso de solución de hidroperóxido de terc-butilo y 5,0 g de agua.

- 25 A continuación, con mantenimiento de la temperatura, se dosificaron continuamente 7,9 g de una solución acuosa al 2,87 % de Rongalit C (empresa BASF) con caudal de cantidad constante en el plazo de 140 minutos. Cinco minutos tras el inicio de la afluencia de Rongalit C, se dosificó continuamente afluencia 1 paralelamente a la mezcla de polimerización con caudal de cantidad constante en el plazo de 40 minutos. Diez minutos tras el final de la afluencia 1, se dosificó continuamente afluencia 2 con caudal de cantidad constante en el plazo de 40 minutos.

Tras finalizar la afluencia 2, la mezcla de polimerización se dejó reaccionar otros 30 minutos a 60 °C.

A continuación, la dispersión polimérica acuosa obtenida se refrigeró a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Afluencia 1:

47,4 g de metacrilato de metilo

Afluencia 2 (mezcla homogénea de)

4,8 g de metacrilato de glicidilo

67,8 g de acrilato de n-butilo

La dispersión polimérica acuosa obtenida presentó un contenido de sólidos del 40,5 % en peso, un tamaño de partícula de 151 nm (HPPS) y una temperatura mínima de formación de película de 16 °C. Con este tipo de guía de reacción, se produjeron menos de 0,1 g de coágulos en la dispersión.

Ejemplo 3:

- 5 En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) en atmósfera de nitrógeno

218,0 g de agua desionizada y
194,6 g del PU-I anteriormente preparado y
4,8 g de una solución acuosa al 0,5 % de Dissolvine E-FE6 (empresa Azko)

- 10 y se calentaron a 60 °C con agitación. Al alcanzar esta temperatura, se agregaron 3,0 g de una solución acuosa al 10 % en peso de solución de hidroperóxido de terc-butilo y 5,0 g de agua.

A continuación, con mantenimiento de la temperatura, se dosificaron continuamente 7,9 g de una solución acuosa al 2,87 % de Rongalit C (empresa BASF) con caudal de cantidad constante en el plazo de 140 minutos. Cinco minutos tras el inicio de la afluencia de Rongalit C, se dosificó continuamente afluencia 1 paralelamente a la mezcla de polimerización con caudal de cantidad constante en el plazo de 40 minutos. Diez minutos tras el final de la afluencia 1, se dosificó continuamente afluencia 2 con caudal de cantidad constante en el plazo de 40 minutos.

- 15

Tras finalizar la afluencia 2, la mezcla de polimerización se dejó reaccionar otros 30 minutos a 60 °C.

A continuación, la dispersión polimérica acuosa obtenida se refrigeró a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Afluencia 1 (mezcla homogénea de):

0,72 g de metacrilato de alilo,
4,03 g de monoacrilato de butanodiol
4,32 g de acrilato de butilo
5,04 g de estireno
32,29 g de metacrilato de metilo

Afluencia 2 (mezcla homogénea de)

81,31 g de acrilato de butilo
36,29 g de metacrilato de metilo

20

La dispersión polimérica acuosa obtenida presentó un contenido de sólidos del 40,7 % en peso, un tamaño de partícula de 135 nm (HPPS) y una temperatura mínima de formación de película de 4 °C. Con este tipo de guía de reacción, se produjeron menos de 0,1 g de coágulos en la dispersión.

Ejemplo 4:

- 25 Dispersión híbrida de poliuretano/poliacrilato en PU-II

En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de temperatura, se dispusieron de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) en atmósfera de nitrógeno

296,9 g de agua desionizada y
387,1 g del PU-II anteriormente descrito y

- 30 9,6 g de una solución acuosa al 0,5 % de Dissolvine® E-FE6 (complejo de tetraacetato de hierro-potasio-etilendiamina de la empresa Azko)

y se calentaron a 70 °C con agitación. Al alcanzar esta temperatura, se agregaron 9,6 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo.

A continuación, con mantenimiento de la temperatura, se dosificó continuamente una mezcla de 0,48 g de Lutavit C

(ácido ascórbico, empresa BASF) en 21,0 g de agua con 0,25 g de una solución acuosa al 25 % en peso de amoníaco con caudal de cantidad constante en el plazo de 180 minutos. Cinco minutos tras el inicio de la afluencia de la solución de Lutavit C de amoníaco, se dosificó continuamente afluencia 1 paralelamente a la mezcla de polimerización con caudal de cantidad constante en el plazo de 40 minutos. Diez minutos tras el final de la afluencia 1, se dosificó continuamente afluencia 2 con caudal de cantidad constante en el plazo de 80 minutos.

Tras finalizar la afluencia 2, se añadieron 20,6 g de agua desionizada y la mezcla de polimerización se dejó reaccionar otros 30 minutos a 70 °C. A continuación, la dispersión polimérica acuosa obtenida se refrigeró a temperatura ambiente, se añadieron 4,03 g de dihidrazida de ácido adípico en 29,6 g de agua y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Afluencia 1 (mezcla homogénea de)

- 8,06 g de diacetonacrilamida
- 8,06 g de monoacrilato de butanodiol
- 10,08 g de acrilato de butilo
- 10,08 g de estireno
- 64,51 g de metacrilato de metilo

Afluencia 2 (mezcla homogénea de)

- 162,60 g de acrilato de butilo
- 72,58 g de metacrilato de metilo
- 41,13 g de agua desionizada

10

La dispersión polimérica acuosa obtenida presentó un contenido de sólidos del 42,3 % en peso, un tamaño de partícula de 91 nm (determinado por medidor de partículas de alto rendimiento, HPPS) y una temperatura mínima de formación de película de 0°C. Con este tipo de guía de reacción, se produjeron menos de 0,8 g de coágulos en la dispersión.

15 Pruebas de aplicación técnica:

a) Prueba de resistencia de bloque

Para la producción de las probetas siguiendo el ejemplo de la norma EN 927-6, capítulo 5, se colocan unas junto a otras 6 tablillas de madera de pino (150 x 50 x 5 mm) y se recubren centralmente de izquierda a derecha con el barniz que va a probarse con un espesor de capa húmeda de 300 µm mediante un aparato aplicador de Erichsen. Solo se necesitan las tablillas 2 a 5. Tras 24 h de secado a temperatura ambiente, se colocan unas sobre otras entrecruzadas respectivamente 2 tablillas con los lados recubiertos. A continuación, las piezas de ensayo se cargan con pesos específicos de 10 kg (que corresponden a una carga de aproximadamente 400 g/cm²) y se almacenan en estas condiciones a 50 °C durante 24 h. Tras la refrigeración, las piezas de ensayo se separan entre sí.

La evaluación se realiza respectivamente según los siguientes criterios:

- 25 adhesión, bloqueo, arrancado de película
 - 0 = extracción sencilla de las superficies recubiertas entre sí sin daños (contacto suelto)
 - 1 = ligera adherencia; es posible una separación sin deterioro de la pintura
 - 2 = adherencia media; es posible la separación de la película de pintura; están presentes huellas de adherencia y huellas de impresión.
- 30 3 = bloqueo: blanqueamiento por estrés en la pintura, pero sin rotura de película
- 4 = bloqueo: blanqueamiento por estrés y ligera rotura de película
- 5 = bloqueo: bloqueo completo, gran rotura de película

b) Ensayo de blanqueamiento

El barniz que va a probarse se aplica sobre vidrio con un espesor de capa húmeda de 300 µm mediante un aparato aplicador de Erichsen. Tras 24 horas de secado a temperatura ambiente, la placa de vidrio se sumerge en un vaso de precipitados con agua destilada. Detrás del vaso de precipitados se coloca una lámina negra para maximizar el contraste. Se observa ópticamente el enturbiamiento del barniz a lo largo del tiempo y la evaluación se realiza tras 2 horas de contacto con el agua mediante notas de 0 a 5, en las que:

0 = ningún blanqueamiento visible

5 = barniz con blanqueamiento completo, ya no es transparente

c) Elasticidad a baja temperatura

- 5 El barniz o pintura que va a probarse se aplica sobre una placa de aluminio teflonizada plana con un espesor de capa húmeda de 1000 µm mediante un aparato aplicador de Erichsen. Tras 7 días de secado a temperatura ambiente, la película libre se extrae de la placa y se seca colgada verticalmente durante otros 21 días. Tras este período, se estampan probetas a partir de la película según la norma DIN ISO 1184. Estas probetas se almacenan a 0 grados Celsius durante 24 horas y se fijan en un aparato Zwick, que se colocó en una cámara climática al 50 % de humedad atmosférica y 0 grados Celsius, para comprobar el alargamiento de rotura. La velocidad de extracción se ajusta a 200 mm/min. El valor medio del alargamiento de rotura se determina por 5 probetas por película libre.
- 10 El barniz se aplicó según la formulación a continuación en un vaso de precipitado de PE con ayuda de un Dispermat. El contenido de sólidos del barniz se mantuvo constante por la adaptación de la cantidad de agua respecto al contenido de sólidos del aglutinante.

			Partes en peso
agua (completamente desalinizada)			100
Byk® 348	agentes humectante de la empresa BYK-Chemie GmbH		2
Tego® Airex 901 W	antiespumante de la empresa Evonik GmbH		4
Solvenon® DPM	agente auxiliar de formación de película de la empresa BASF SE		10
butilglicol	agente auxiliar de formación de película	se mezclan previamente disolvente y	15
Tinuvin® 1130	fotoestabilizador de la empresa BASF SE	Tinuvin	5
Cognis DSX3290	espesante de la empresa BASF SE	34 %	11
Cognis DSX3100	espesante de la empresa BASF SE	18 %	3
amoníaco	agente de neutralización (al 25 %)		2
SYLOID® W 500	carga de la empresa W.R. Grace & Company		15
dispersar durante 20 min a 1500 rpm			
Dispersión PA-I			44,7 %
Tego® Foamex 810	antiespumante de la empresa Evonik GmbH		4
agua (completamente desalinizada)			71
total			1000

- 15 En estas formulaciones, en lugar de PA-I, se usan análogamente los componentes listados en la siguiente Tabla y se prueban según los procedimientos de prueba a) y b). Se reconoce claramente la mejora simultánea de la resistencia al bloqueo y la resistencia al blanqueamiento para la dispersión de acuerdo con la invención del Ejemplo 2.

Dispersión	Resistencia al bloqueo	Resistencia al blanqueamiento
PA-I	4	3
PU-I	5	3
Ejemplo 2	0,5	0,5

ES 2 625 503 T3

Las dispersiones también se probaron en una formulación de pintura con una PKV = 18 en cuanto al comportamiento de bloqueo y a la elasticidad a baja temperatura. La formulación de pintura se aplicó como sigue:

		Partes en peso
agua (completamente desalinizada)		50
		Partes en peso
Byk® 348	agentes humectante de la empresa BYK-Chemie GmbH	1
Tego® Airex 901 W	antiespumante de la empresa Evonik GmbH	2
AMP90	agente de neutralización de la empresa Angus GmbH	2
Pigmentverteiler AB30	agente auxiliar dispersante de la empresa BASF SE 30 %	11
TiO2 R706	pigmento blanco de la empresa DuPont	230
dispersar durante 20 min a 1500 rpm		
Dispersión PA-I	44,7 %	604
Cognis DSX3100	espesante de la empresa BASF SE 18 %	8
Texanol	agente auxiliar de formación de película de la empresa Eastman	10
butildiglicol	agente auxiliar de formación de película de la empresa BASF SE	10
Foamstar® A38	antiespumante de la empresa BASF SE	3
agua (completamente desalinizada)		69
total		1000

- 5 En esta formulación se usaron las siguientes dispersiones: PA-I, PU-II, Ejemplo 2 y Ejemplo 4. Se probaron según los procedimientos de prueba a) y c). Se reconoce claramente la mejora simultánea de la resistencia al bloqueo y elasticidad a baja temperatura para los Ejemplos de acuerdo con la invención, ofreciendo el mejor compromiso el Ejemplo 4.

Dispersión	Resistencia al bloqueo	Elasticidad a baja temperatura
PA-I	2	10 %
PU-II	5	370 %
Ejemplo 2	0,5	30 %
Ejemplo 4	0,5	210 %

REIVINDICACIONES

1. Dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato, obtenibles por polimerización por radicales en dos fases de compuestos etilénicamente insaturados en presencia de al menos un poliuretano (P1) en las que
- 5
- en una primera fase una mezcla monomérica (e) de al menos un compuesto etilénicamente insaturado
 - en presencia del al menos un poliuretano (P1),
 - al menos un sistema de iniciador redox (I) y
 - al menos un compuesto de hierro (F) se polimeriza por radicales al menos en parte y a continuación
 - en una segunda fase una mezcla monomérica (f) de al menos un compuesto etilénicamente insaturado
 - se polimeriza por radicales,
- 10 en las que
- el al menos un poliuretano (P1)
 - está constituido exclusivamente de isocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos como componentes estructurales que contienen grupos isocianato y
 - presenta un contenido de grupos ácidos neutralizados al menos parcialmente por debajo de 500 mmol por kg
- 15 de poliuretano,
- la mezcla monomérica (e) polimerizada de la primera fase presenta una temperatura de transición vítrea de al menos 50 °C,
 - la mezcla monomérica (f) polimerizada de la segunda fase presenta una temperatura de transición vítrea de hasta 20 °C,
- 20
- la relación en peso del poliuretano (P1) con respecto a la suma de los compuestos etilénicamente insaturados (e) y (f) de la primera y de la segunda fases asciende a de 50:50 a 30:70,
 - la temperatura durante la polimerización por radicales no asciende a más de 85 °C, y en la que la temperatura de transición vítrea de acuerdo con la norma ASTM D3418-03 se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC) con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.
- 25 2. Dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el poliuretano P1) puede obtenerse por
- I) preparación de un poliuretano haciendo reaccionar
- a) al menos un isocianato polivalente con 4 a 30 átomos de C,
 - b) dioles, de los cuales
- 30
- b1) del 10 al 100 % en moles, con respecto a la cantidad total de los dioles (b), presentan un peso molecular de 500 a 5000 y
 - b2) del 0 al 90 % en moles, con respecto a la cantidad total de los dioles (b), presentan un peso molecular de 60 a 500 g/mol,
- 35
- c) dado el caso, otros compuestos polivalentes, distintos a los dioles (b), con grupos reactivos en los cuales se trata de grupos hidroxilo alcohólicos o grupos amino primarios o secundarios y
 - d) monómeros distintos de los monómeros (a), (b) y (c) con al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato que, aparte de eso, portan al menos un grupo hidrófilo o un grupo potencialmente hidrófilo, mediante lo cual se provoca la dispersabilidad en agua de los poliuretanos,
- 40 para dar lugar a un poliuretano en presencia de un disolvente y
- II) dispersión posterior del poliuretano en agua,
 - III) en la que antes, durante y/o después de la etapa II pueden añadirse, dado el caso, poliaminas.
3. Dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizadas porque** a) está seleccionado del grupo que consta de 1,6-hexametilendiisocianato e isoforonadiisocianato.
4. Dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3, **caracterizadas porque** en el caso del diol b1) se trata al menos parcialmente de un poliéster que contiene como componente estructural al menos parcialmente un ácido dicarboxílico cíclico 1,2- o 1,3-disustituido en forma incorporada.
- 45
5. Dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** la mezcla monomérica (e) está compuesta como sigue:
- 50
- e1) al menos el 60, preferentemente al menos el 70 y más preferentemente al menos el 80 % en peso y hasta el 100, preferentemente hasta el 95 y más preferentemente hasta el 90 % en peso de al menos un (met)acrilato de (ciclo)alquilo, e2) el 0 % en peso, preferentemente al menos el 5 y más preferentemente al menos el 10 % en peso y hasta el 40, preferentemente hasta el 30 y más preferentemente hasta el 20 % en peso de al menos un (met)acrilato o (met)acrilamida que porta al menos un grupo funcional,
 - e3) del 0 al 15 % en peso, preferentemente del 0 al 10 y más preferentemente del 0 a 5 % en peso de

monómeros polimerizables por radicales con exactamente un enlace doble polimerizable por radicales que contiene al menos un sistema de anillo aromático,

e4) opcionalmente, ácidos carboxílicos α,β -insaturados, en cantidades de manera que no se sobrepasa el contenido de grupos ácidos anteriormente mencionado, preferentemente el 0 % en peso y

5 e5) del 0 al 3 % en peso, preferentemente del 0 al 1, más preferentemente al menos del 0 al 0,5 % en peso de al menos un compuesto que presenta al menos dos enlaces dobles polimerizables por radicales,

con la condición de que la suma siempre ascienda al 100 % en peso y se respeten la temperatura de transición vítrea mencionada indicada en la reivindicación 1 para esta mezcla monomérica y el contenido de grupos ácidos mencionado.

10 6. Dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** la mezcla monomérica (f) está compuesta como sigue:

f1) al menos el 60, preferentemente al menos el 70 y más preferentemente al menos el 80 % en peso y hasta el 100, preferentemente hasta el 95 y más preferentemente hasta el 90 % en peso de al menos un (met)acrilato de (ciclo)alquilo, f2) el 0 % en peso, preferentemente al menos el 5 y más preferentemente al menos el 10 % en peso y hasta el 40, preferentemente hasta el 30 y más preferentemente hasta el 20 % en peso de al menos un (met)acrilato o (met)acrilamida que porta al menos un grupo funcional,

15 f3) del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 0 al 3 y más preferentemente el 0 % en peso de monómeros polimerizables por radicales que contienen al menos un sistema de anillo aromático con exactamente un enlace doble polimerizable por radicales,

20 f4) opcionalmente, ácidos carboxílicos α,β -insaturados, en cantidades de manera que no se sobrepasa el contenido de grupos ácidos anteriormente mencionado y

f5) del 0 al 3 % en peso, preferentemente del 0 al 1, más preferentemente al menos del 0 al 0,5 % en peso de al menos un compuesto que presenta al menos dos enlaces dobles polimerizables por radicales,

25 con la condición de que la suma siempre ascienda al 100 % en peso y se respeten la temperatura de transición vítrea mencionada en la reivindicación 1 para esta mezcla monomérica y el contenido de grupos ácidos mencionado.

7. Dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizadas porque** en el caso del monómero (e1) se trata al menos parcialmente de metacrilato de metilo.

8. Dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizadas porque** en el caso del monómero (f2) se trata al menos parcialmente de acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo.

30 9. Dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** los monómeros (e2) están seleccionados del grupo que consta de éster de 2-hidroxietilo del ácido acrílico, éster de 4-hidroxibutilo del ácido acrílico, éster de 2-hidroxietilo del ácido metacrílico, metacrilato de ureidoetilo y diacetonaacrilamida.

35 10. Dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** en el caso del monómero (f2) se trata de metacrilato de glicidilo, metacrilato de ureidoetilo o diacetonaacrilamida.

11. Uso de dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores para recubrir e impregnar sustratos.

40 12. Uso según la reivindicación 11, **caracterizado porque** el sustrato está seleccionado del grupo que consta de madera, chapa de madera, papel, cartulina, cartón, producto textil, cuero, material no tejido, superficies de plástico, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, metales y metales recubiertos.

13. Uso según la reivindicación 11, **caracterizado porque** en el caso del sustrato se trata de madera en aplicaciones exteriores o interiores.

45 14. Procedimiento para la preparación de dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** se disponen el poliuretano (P1) así como al menos una parte del iniciador (I1) y la polimerización se inicia por la adición del iniciador (I2) y del monómero (e) y, tras la reacción completa o parcial de los monómeros (e), se suministra entonces la mezcla monomérica (f) y la polimerización continúa hasta la conversión fundamentalmente completa.