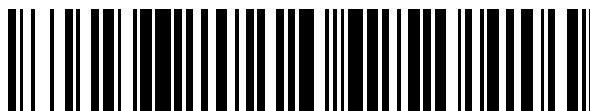


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 624**

51 Int. Cl.:

C08G 18/36 (2006.01) **C08G 18/08** (2006.01)
C08G 18/68 (2006.01) **C08F 283/00** (2006.01)
C09D 175/14 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/71 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C09D 151/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2001 PCT/GB2001/04523**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2002 WO02032980**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2001 E 01974485 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 1328563**

54 Título: **Composiciones acuosas de revestimiento de poliuretano**

30 Prioridad:

14.10.2000 GB 0025214

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

14.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OVERBEEK, GERARDUS CORNELIS;
MARTIN, EMILIO;
BÜCKMANN, ALFRED JOHN PAUL;
TENNEBROEK, RONALD;
ANNABLE, TOM;
PADGET, JOHN CHRISTOPHER;
VAN HILST, JOHANNES LUDOVICUS MARTINUS
y
STEENWINKEL, PABLO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 632 624 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones acuosas de revestimiento de poliuretano

5 La presente invención se refiere a determinadas composiciones acuosas de polímeros de poliuretano reticulables a temperatura ambiente y estables al almacenamiento que, entre otros, proporcionan revestimientos que tienen mejores tiempos abiertos y de borde húmedo así como buenos tiempos libres de pegajosidad.

10 Una necesidad general cuando se aplica un revestimiento decorativo o protector a un sustrato es que sea capaz de reparar irregularidades en el revestimiento todavía húmedo después de que ha transcurrido algún tiempo, por ejemplo mediante pintado renovado sobre un sustrato húmedo recién revestido, o aplicando más de la composición de revestimiento sobre un sustrato previamente revestido, ya sea sobre el área principal del revestimiento o en un borde del revestimiento o incluso mezclando una gota en el revestimiento sin viciar en cada caso la completa fusión de cualquier límite en la proximidad de la irregularidad reparada. Tradicionalmente se utilizan las composiciones que contienen polímeros aglutinantes disueltos en disolventes orgánicos y los disolventes orgánicos se emplean para modificar las características de secado de la composición revestida. Por ejemplo, compuestos alquídicos basados en disolventes orgánicos con un tiempo abierto de 30 a 45 minutos están disponibles en el mercado del bricolaje "Hágalo usted mismo" decorativo. Sin embargo la desventaja de los revestimientos basados en disolventes orgánicos es la naturaleza tóxica e inflamable de estos disolventes y la contaminación y el olor provocados por la evaporación, así como el costo relativamente alto de los disolventes orgánicos.

15 Así, con la continua preocupación acerca del uso de composiciones de revestimiento a base de disolventes orgánicos ha habido una necesidad largamente sentida de una composición de revestimiento acuosa con propiedades equiparables a las que se consiguen utilizando las composiciones a base de disolvente orgánico.

20 Por desgracia, las composiciones acuosas de revestimiento de polímeros conocidas actualmente en la técnica no ofrecen una combinación de propiedades de secado que las hagan completamente equiparables (o incluso superiores a) los revestimientos basados en disolventes y, en particular, no proporcionan tiempos abiertos y de borde húmedo deseablemente largos (como se comentó anteriormente y también más adelante) junto con tiempos libres de pegajosidad deseablemente cortos (comentado más adelante).

25 Por lo tanto, muy habitualmente, las composiciones de revestimiento de polímeros de base acuosa emplean polímeros de alto peso molecular dispersados como los materiales aglutinantes de los mismos. Esto da como resultado, *entre otras cosas*, un corto tiempo de borde húmedo cuando la composición de revestimiento se seca debido a que las partículas de polímeros dispersadas tienden a coalescer en la región del borde de un revestimiento aplicado muy poco después de que se haya aplicado un revestimiento húmedo (debido probablemente a la fracción de empaquetamiento máximo que se ha alcanzado de las partículas de polímero) para formar una película continua, y ya que el polímero de esta película es de alta viscosidad debido a su alto peso molecular, el tiempo de lapeado (es decir, borde húmedo) de la composición es deficiente.

30 Se ha demostrado por mediciones de viscosidad tomadas durante el secado que las emulsiones alquídicas existentes tienen un pico de inversión de fase de alta viscosidad durante el secado. (Inversión de fase se define como la transición de un aglutinante en una fase acuosa continua a agua en una fase de aglutinante continua la cual se produce durante el secado). La consecuencia es una dificultad en el pintado renovado que comienza unos minutos después de la aplicación del revestimiento.

35 Se sabe de la técnica anterior que un borde húmedo o tiempo abierto más largo se puede alcanzar mediante el uso de oligómeros acuosos de tipo solución (documento US 4552908) que pueden diluirse con grandes cantidades de disolvente(s) orgánico(s) con el fin de crear una fase continua de baja viscosidad durante el secado de la película. Sin embargo, estos sistemas tienen altos contenidos de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y, en general, son inaceptablemente sensibles al agua.

40 El tiempo abierto también se puede prolongar utilizando supresores de la evaporación (tales como, p. ej., eicosanol) tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP 210747. Sin embargo, la sensibilidad al agua es también un problema en este caso. Además, el tiempo abierto de borde húmedo se mejora insuficientemente mediante el uso de tales supresores de la evaporación.

45 De la bibliografía se sabe también que el tiempo abierto se prolonga fácilmente utilizando bajos contenidos de sólidos en las composiciones acuosas de polímeros, pero esto generalmente resulta en la necesidad de aplicar muchas capas de pintura (para una buena opacidad). Además, el tiempo de borde húmedo generalmente sólo se ve moderadamente influenciado reduciendo el contenido de sólidos de una composición acuosa de revestimiento con agua.

5 Tiempos más largos para reparar las irregularidades pueden lograrse mediante el empleo de composiciones de revestimiento acuosas de polímeros en las que los polímeros aglutinantes tienen viscosidades muy bajas. Sin embargo, hasta ahora, un problema con el uso de tales aglutinantes de polímeros de baja viscosidad es que los revestimientos resultantes tienen una velocidad de secado baja, dando como resultado que el revestimiento siga siendo pegajoso durante un tiempo inaceptablemente largo. Un revestimiento debe preferiblemente también secar de manera lo suficientemente rápida para evitar la adherencia de polvo y para asegurar que el revestimiento se vuelva rápidamente impermeable (en el caso de aplicaciones en exteriores) y, como se comentó arriba, se vuelve rápidamente libre de pegajosidad.

10 De hecho, la dificultad en el desarrollo de composiciones de revestimiento acuosas de polímeros que tienen una combinación deseable de propiedades de secado cuando se reviste sobre un sustrato ha sido discutido particularmente en una entrevista reciente dada por el Profesor Rob van der Linde (Profesor de Tecnología de los Revestimientos, Universidad de Tecnología, Eindhoven, NL) y Kees van der Kolk (Sigma Coatings) y publicada en "Intermediar" 10.06.1999, 35(23), páginas 27-29. En esta entrevista, en relación con pinturas no contaminantes, se describe el problema de la aplicación de pinturas acuosas en donde incluso el pintor profesional tiene poco tiempo suficiente para corregir cualquier irregularidad cuando sea necesario. Esto contrasta (en la entrevista) con las pinturas basadas en disolventes (p. ej., pinturas alquídicas) que son viables durante un tiempo mucho más largo, pero tienen la desventaja de que los disolventes orgánicos, que forman un componente principal de tales composiciones, son tóxicos y caros. La entrevista también menciona que en los próximos años, tres universidades cooperarán en un proyecto para superar las desventajas de secado de las pinturas acuosas. Por lo tanto esta entrevista enfatiza la necesidad y conveniencia actual y continua de la consecución de composiciones de revestimiento acuosas de polímeros que tienen propiedades de secado mejoradas.

25 El tiempo abierto para una composición de revestimiento es, en síntesis, el período de tiempo que el área principal (el grueso) de un revestimiento acuoso aplicado permanece siendo viable después de haber sido aplicada a un sustrato, en el sentido de que durante este período es posible un pintado renovado o la aplicación de más revestimiento sobre el área principal de un sustrato húmedo recién revestido, sin provocar defectos tales como marcas de brocha en el revestimiento secado final. (Una definición más formal de tiempo abierto se proporciona más adelante en esta memoria).

30 El tiempo de borde húmedo para una composición de revestimiento es, en síntesis, el período de tiempo que la región del borde de un revestimiento acuoso aplicado permanece viable después de haberlo aplicado a un sustrato, en el sentido de que durante este período es posible un pintado renovado o la aplicación de más revestimiento sobre la región de borde de un sustrato húmedo recién revestido, sin causar defectos tales como líneas de lapeado en el revestimiento secado final. (Una definición más formal de tiempo de borde húmedo se proporciona más adelante en esta memoria).

35 Los documentos US 5104707, US 5039732 y WO 00/27938 describen la preparación de poliuretanos modificados uralquídicos y el documento WO 00/24837 da a conocer una dispersión de poliuretano/acrilato mezclada con un poliuretano con grupos de secado oxidativo; sin embargo, el tiempo abierto máximo era de sólo 7 minutos y, en particular, se logró un tiempo de borde húmedo de sólo 4 minutos, ninguno de los cuales es suficiente para la mayoría de los propósitos decorativos.

40 El documento US 4552908 describe una relación sólidos/viscosidad de oligómeros con peso molecular definido sobre revestimientos de secado aplicados a partir de composiciones que contienen los oligómeros. Las composiciones tienen > 10 minutos de tiempo de borde húmedo, pero no hay ninguna mención de que los oligómeros sean reticulables (una característica importante de la presente invención - véase más adelante). Todos los oligómeros mencionados en la patente son muy sensibles al agua.

45 El documento WO 97/26303 describe una composición híbrida suspendida en agua que comprende una resina emulsionable, una dispersión acuosa de polímero y tensioactivo, en donde la composición tiene un contenido en sólidos secos de 60 a 90% en peso. Sin embargo no se ejemplifican o describen propiedades de secado.

El documento US 4346044 describe resinas de secado al aire, solubles en agua, pero se requiere un alto contenido de disolvente y no se ejemplifican propiedades de secado.

50 El documento WO 2000-27938 (Avecia) describe resinas de uralquilo de secado al aire. Los ejemplos descritos en este documento no tienen los tiempos abiertos y tiempos de borde húmedo de las composiciones de la presente invención.

El documento EP 1026186 (Vianova) [= US6359060 (Solutia Austria)] describe dispersiones acuosas de poliuretano de secado auto-oxidativo. Este documento no describe ni enseña la presencia de un polímero disperso de un tamaño de partícula de 25 a 1000 nm.

5 El documento DE 4328092 (Herberts) describe una composición acuosa de revestimiento que comprende una combinación de resina y un reticulante. Este documento no describe ni enseña un oligómero de poliuretano reticulable a temperatura ambiente con un PDI ≤ 15 , una viscosidad en solución ≤ 250 mPa.s y propiedades de secado tales como tiempo abierto y tiempos libres de pegajosidad a $23 \pm 2^\circ\text{C}$; o la presencia de un polímero dispersado.

10 El documento DE 19822468 (Ashland) (= WO 1.999-60.044) describe una composición acuosa de revestimiento de dos componentes que comprende una resina alquídica y un isocianato, que se añade poco antes del uso. Este documento no describe una composición con un oligómero de poliuretano auto-reticulable a temperatura ambiente con un PDI ≤ 15 y una viscosidad en solución ≤ 250 mPa.s; o la presencia de un polímero dispersado.

15 El documento FR 2549078 (Vianova) (= AT 225983) da a conocer un procedimiento para fabricar emulsiones acuosas de resinas alquídicas de secado al aire. El documento no describe un oligómero de poliuretano con un PDI ≤ 15 y una viscosidad en solución ≤ 250 mPa.s ni la presencia de un polímero dispersado con un tamaño de partícula de 25 a 1000 nm.

20 El documento US 5554686 (3M) se refiere a dispersiones acuosas de poliuretanos de cadena extendida que son reticulables debido a su extremo hidrolizable y/o grupo sililo hidrolizado. El poliuretano no contiene grupos auto-oxidables. Este documento tampoco describe o enseña un oligómero de poliuretano que contenga grupos auto-oxidables con un peso molecular entre 1.000 y 80.000 Dalton; o una composición que tenga el tiempo abierto, tiempo de borde húmedo y tiempo libre de pegajosidad de las composiciones de la presente invención; ni la presencia de un polímero dispersado con un tamaño medio de partícula de 25 a 1000 nm.

25 El documento GB 2298427 (Rohm & Haas) se refiere a composiciones acuosas de revestimiento que contienen una dispersión de poliuretano, en particular una dispersión de poliuretano de Sancure 815 o Sancure 1818 de B F Goodrich. Las dispersiones de poliuretano de B F Goodrich no son auto-oxidables, por lo tanto no contienen grupos auto-oxidables. Este documento tampoco da a conocer una composición que tenga el tiempo abierto, tiempo de borde húmedo y tiempos libres de pegajosidad de las composiciones de la presente invención.

30 El documento EP 0332326 (ICI) se refiere a composiciones acuosas de revestimiento auto-reticulables que comprenden una dispersión acuosa que comprende al menos un polímero de poliuretano, en donde dicha composición tiene grupos funcionales hidrazina (o hidrazona) y grupos funcionales carbonilo presentes en la composición para proporcionar una reacción de auto-reticulación (página 2, filas 39 - 44). Este documento no describe ni enseña un oligómero de poliuretano que contenga grupos auto-oxidables; ni una composición que tenga el tiempo abierto, tiempo de borde húmedo y los tiempos libres de pegajosidad de composiciones de la presente invención; ni un polímero dispersado con un tamaño medio de partícula de 25 a 1000 nm.

35 Los autores de esta invención han inventado ahora composiciones acuosas de revestimiento de polímeros que tienen una combinación muy ventajosa de propiedades de secado, particularmente con respecto al tiempo abierto y al tiempo libre de pegajosidad como se comentó anteriormente, y que (sorprendentemente a la vista de los comentarios de van der Linde y van der Kolk) evitan los inconvenientes de las composiciones disponibles actualmente.

40 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición acuosa de revestimiento que comprende un(os) oligómero(s) de poliuretano reticulable(s) a temperatura ambiente y dispersable(s) en agua que contiene grupos auto-oxidables y un(os) polímero(s) dispersado(s) en donde dicha composición cuando se seca para formar un revestimiento que tiene las siguientes propiedades:

- 45 i) un tiempo abierto de al menos 20 minutos;
 ii) un tiempo de borde húmedo de al menos 10 minutos;
 iii) un tiempo libre de pegajosidad de ≤ 20 horas;
 iv) 0 a 25% de co-disolvente en peso de la composición; y
 v) una viscosidad en equilibrio de ≤ 3000 Pa.s para cualquier contenido de sólidos cuando se seca en el
 50 intervalo de 20 a 55% en peso de la composición, utilizando cualquier velocidad de cizallamiento en el intervalo de $9 \pm 0,5$ a 90 ± 5 s^{-1} y a $23 \pm 2^\circ\text{C}$;

en donde dicho(s) oligómero(s) de poliuretano tiene(n) una viscosidad en solución ≤ 250 Pa.s, según se determina a partir de una disolución de sólidos al 70% en peso del o de los oligómeros de poliuretano reticulables en una mezcla disolvente que consiste en:

- i) al menos uno de los disolventes seleccionados del grupo que consiste en N-metilpirrolidona, n-butilglicol y mezclas de los mismos;
 - ii) agua y
 - iii) N,N-dimetiletanolamina;
- 5 en donde i), ii) y iii) están en relaciones de peso de 20/7/3, respectivamente, utilizando una velocidad de cizallamiento de $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ y a $23 \pm 2^\circ\text{C}$;
- en donde la temperatura ambiente es de $23 \pm 2^\circ\text{C}$;
- en donde el o los oligómeros de poliuretano reticulables tienen un $\text{PDI} \leq 15$ y un peso molecular medio ponderal (Mw) en el intervalo de 1.000 a 80.000 Dalton según se mide frente a patrones de poliestireno; y
- 10 en donde el polímero dispersado tiene un tamaño medio de partícula en el intervalo de 25 a 1000 nm; y el polímero dispersado no es un oligómero de poliuretano reticulable (o un oligómero no de poliuretano ya sea reticulable o no) y tiene un $\text{Mw} \geq 90.000$ Dalton según se mide frente a patrones de poliestireno.

El tiempo abierto se define más formalmente como el periodo de tiempo máximo, utilizando el método de ensayo, en las condiciones especificadas descritas en esta memoria, en los que una brocha que lleva la composición acuosa de la invención se puede aplicar a la zona principal de un revestimiento de la composición acuosa de la invención, después de lo cual el revestimiento fluye de nuevo para dar como resultado una capa de película homogénea.

15

Preferiblemente, el tiempo abierto es de al menos 25 minutos, más preferiblemente de al menos 30 minutos y lo más preferiblemente de al menos 35 minutos.

El tiempo de borde húmedo se define más formalmente como el periodo de tiempo máximo, utilizando el método de ensayo en las condiciones especificadas descritas en esta memoria, en el que una brocha que lleva la composición acuosa de la invención puede ser aplicada a la región de borde de un revestimiento de la composición acuosa de la invención, después de lo cual el revestimiento fluye de nuevo sin dejar líneas de lapeado en el revestimiento seco final, con el fin de dar lugar a una capa de película homogénea.

20

Preferiblemente, el tiempo de borde húmedo es de al menos 12 minutos, más preferiblemente de al menos 15 minutos, más preferiblemente de al menos 18 minutos y especialmente de al menos 25 minutos.

25

El proceso de secado de una composición de la invención aplicada se puede dividir en cuatro etapas, a saber, los períodos de tiempo necesarios para alcanzar, respectivamente, revestimientos libres de polvo, libres de pegajosidad, lijables y duro mediante presión del pulgar utilizando los ensayos descritos en esta memoria.

Preferiblemente, el tiempo libre de polvo es ≤ 4 horas, más preferiblemente ≤ 2 horas y aún más preferiblemente ≤ 50 minutos.

30

Preferiblemente, el tiempo libre de pegajosidad es ≤ 15 horas, más preferiblemente ≤ 12 horas y aún más preferiblemente ≤ 8 horas.

Preferiblemente, el tiempo duro mediante presión del pulgar es ≤ 48 horas, más preferiblemente ≤ 24 horas, más preferiblemente menor que 16 horas y especialmente ≤ 10 horas.

Preferiblemente, el revestimiento resultante es lijable dentro de las 72 horas, más preferiblemente dentro de las 48 horas, aún más preferiblemente dentro de 24 horas y especialmente dentro de 16 horas.

35

Un co-disolvente, como es bien conocido en la técnica de revestimientos, es un disolvente orgánico empleado en una composición acuosa para mejorar las características de secado del mismo. El co-disolvente puede ser disolvente incorporado o utilizado durante la preparación del (de los) oligómero(s) de poliuretano o puede haber sido añadido durante la formulación de la composición acuosa.

40

La viscosidad en equilibrio de la composición acuosa de revestimiento cuando se mide en las condiciones según se describe anteriormente, es un método adecuado para ilustrar las características de secado de la composición acuosa de revestimiento. Por la viscosidad en equilibrio de una composición acuosa en a una velocidad de cizallamiento y un contenido de sólidos particulares se entiende la viscosidad medida cuando la composición acuosa ha sido sometida a la velocidad de cizallamiento durante el tiempo suficiente para asegurar que la medición de la viscosidad ha alcanzado un valor constante.

45

Si la composición es permanecer siendo aplicable con brocha y elaborable durante el secado de manera que tenga el tiempo abierto y el tiempo de borde húmedo deseado, es necesario que su viscosidad en equilibrio no exceda de

- límites definidos durante el proceso de secado y, por lo tanto, a lo largo de una gama de contenidos de sólidos. Por consiguiente, el o los oligómeros de poliuretano reticulables, dispersantes en agua que se utilizan en esta invención no dan un pico de viscosidad de inversión de fase significativo, si lo dan, durante el proceso de secado cuando el sistema invierte desde uno en el que el agua es la fase continua a uno en el que el o los oligómeros de poliuretano dispersantes en agua reticulables son la fase continua.
- 5 La velocidad de cizallamiento para medir la viscosidad en equilibrio es preferiblemente cualquier velocidad de cizallamiento en el intervalo de $0,9 \pm 0,05$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$, más preferiblemente cualquier velocidad de cizallamiento en el intervalo de $0,09 \pm 0,005$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$.
- 10 La viscosidad en equilibrio de la composición acuosa de revestimiento de la invención es $\leq 3000 \text{ Pa.s}$, más preferiblemente $\leq 1500 \text{ Pa.s}$, aún más preferiblemente $\leq 500 \text{ Pa.s}$, especialmente $\leq 100 \text{ Pa.s}$, y lo más especialmente $\leq 50 \text{ Pa.s}$ cuando se mide como se definió anteriormente.
- 15 Preferiblemente, la composición de la invención tiene una viscosidad en equilibrio $\leq 5.000 \text{ Pa.s}$ cuando se mide utilizando cualquier velocidad de cizallamiento en el intervalo de $0,09 \pm 0,005$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$, y una viscosidad en equilibrio de $\leq 3.000 \text{ Pa.s}$ cuando se mide utilizando cualquier velocidad de cizallamiento en el intervalo de $0,9 \pm 0,05$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$, y una viscosidad en equilibrio de $\leq 1.500 \text{ Pa.s}$ cuando se mide utilizando cualquier velocidad de cizallamiento en el intervalo de $9 \pm 0,5$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$, a cualquier contenido de sólidos cuando se seca en el intervalo de 20 a 55% en peso de la composición y a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.
- 20 Más preferiblemente, la composición de la invención tiene una viscosidad en equilibrio de $\leq 3.000 \text{ Pa.s}$ cuando se mide utilizando cualquier velocidad de cizallamiento en el intervalo de $0,09 \pm 0,005$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$, y una viscosidad en equilibrio de $\leq 1.500 \text{ Pa.s}$ cuando se mide utilizando cualquier velocidad de cizallamiento en el intervalo de $0,9 \pm 0,05$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$, y una viscosidad en equilibrio de $\leq 500 \text{ Pa.s}$ cuando se mide utilizando cualquier velocidad de cizallamiento en el intervalo de $9 \pm 0,5$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$, para cualquier contenido de sólidos cuando se seca en el intervalo de 20 a 55% en peso de la composición y a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.
- 25 Incluso más preferiblemente, la composición de la invención tiene una viscosidad en equilibrio de $\leq 1.500 \text{ Pa.s}$ cuando se mide utilizando cualquier velocidad de cizallamiento en el intervalo de $0,09 \pm 0,005$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ y una viscosidad en equilibrio de $\leq 200 \text{ Pa.s}$ cuando se mide utilizando cualquier velocidad de cizallamiento en el intervalo de $0,9 \pm 0,05$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$, y una viscosidad en equilibrio de $\leq 100 \text{ Pa.s}$ cuando se mide utilizando cualquier velocidad de cizallamiento en el intervalo de $9 \pm 0,5$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$, para cualquier contenido de sólidos cuando se seca en el intervalo de 20 a 55% en peso de la composición y a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.
- 30 Preferiblemente, el contenido de sólidos de la composición acuosa de revestimiento cuando se determina la viscosidad en equilibrio está en el intervalo de 20 a 60%, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 65%, aún más preferiblemente en el intervalo de 20 a 70%, especialmente en el intervalo de 20 a 75% en peso de la composición.
- 35 Preferiblemente, la viscosidad en equilibrio de la composición de la invención es $\leq 5.000 \text{ Pa.s}$, más preferiblemente $\leq 3.000 \text{ Pa.s}$ cuando se mide utilizando cualquier intervalo de cizallamiento en el intervalo de $0,9 \pm 0,05$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$, más preferiblemente utilizando cualquier velocidad de cizallamiento en el intervalo de $0,09 \pm 0,005$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ después de un 12%, preferiblemente un 15% y lo más preferiblemente un aumento del 18% en el contenido de sólidos en peso de la composición cuando se seca (por ejemplo, un aumento del 12% significa que va desde un contenido de sólidos del 35 al 47% en peso de la composición).
- 40 En una realización preferida de la presente invención, dicho(s) oligómero(s) de poliuretano tiene(n) una viscosidad en disolución $\leq 150 \text{ Pa.s}$, según se determina a partir de una disolución al 80% en peso de sólidos del o de los oligómeros de poliuretano reticulables en al menos uno de los disolventes seleccionados de entre el grupo que consiste en N-metilpirrolidona, n-butilglicol y mezclas de los mismos, utilizando una velocidad de cizallamiento de $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ y a $50 \pm 2^\circ\text{C}$.
- 45 Una elección de disolventes para determinar la viscosidad de la solución del o de los oligómeros de poliuretano se proporciona en esta memoria debido a que la naturaleza del o de los oligómeros de poliuretano puede afectar a su solubilidad.
- Preferiblemente, la viscosidad en solución del o de los oligómeros de poliuretano reticulables es $\leq 100 \text{ Pa.s}$, especialmente $\leq 50 \text{ Pa.s}$ y muy especialmente $\leq 30 \text{ Pa.s}$ cuando se mide como se ha definido anteriormente.

Alternativamente en esta realización de la invención, y más preferiblemente, la viscosidad en solución del o de los oligómeros de poliuretano se puede medir a $23 \pm 2^\circ\text{C}$, y el o los oligómeros de poliuretano reticulables pueden, por lo tanto, también describirse como que tienen preferiblemente una viscosidad en solución ≤ 250 Pa.s, según se determina a partir de una disolución de sólidos al 70% en peso del o de los oligómeros de poliuretano reticulables en una mezcla de disolventes que consiste en:

- i) al menos uno de los disolventes seleccionados del grupo que consiste en N-metilpirrolidona, n-butilglicol y mezclas de los mismos;
- ii) agua y
- iii) N, N-dimetiletanolamina;

en donde i), ii) y iii) están en relaciones en peso de 20/7/3, respectivamente, utilizando una velocidad de cizallamiento de $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ y a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Preferiblemente, en la alternativa precedente la viscosidad en solución del o de los oligómeros de poliuretano reticulables es ≤ 100 Pa.s, más especialmente ≤ 50 Pa.s, aún más especialmente ≤ 35 Pa.s y muy especialmente ≤ 20 Pa.s, cuando se mide como se define aquí a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Si se utiliza una mezcla de N-metilpirrolidona (NMP) y n-butilglicol (BG), preferiblemente la relación de NMP:BG está en el intervalo de 0,01:99,9 a 99,9:0,01, más preferiblemente la relación de NMP:BG está en el intervalo de 0,01:99,9 a 10:90 y en el intervalo de 90:10 a 99,9:0,01, y lo más preferiblemente la relación de NMP:BG está en el intervalo de 0,5:99,5 a 5:95 y en el intervalo de 95:5 a 99,5:0,5.

En una realización especial de la presente invención, el tiempo de borde húmedo en minutos de la composición acuosa de revestimiento es al menos $Q/(\% \text{ en peso de sólidos de la composición acuosa de revestimiento})^{0,5}$, en donde el contenido en sólidos de la composición acuosa de revestimiento está entre 15 y 70% en peso, más preferiblemente entre 30 y 65% en peso y más preferiblemente entre 40 y 60% en peso y Q es una constante de 84, más preferiblemente de 100, lo más preferiblemente de 126 y especialmente de 151.

El o los oligómeros de poliuretano reticulables reticulan a temperatura ambiente por auto-oxidación, opcionalmente en combinación con un cierto número de mecanismos, incluyendo pero no limitados a reticulación por bases de Schiff y la condensación de silano. Por reticulación por auto-oxidación se entiende que la reticulación resulta de una oxidación que se produce en presencia de aire y habitualmente implica un mecanismo de radicales libres y es preferiblemente es catalizada por metales, resultando en reticulaciones covalentes. Por reticulación por bases de Schiff se entiende que la reticulación tiene lugar mediante la reacción de un o unos grupos funcionales carbonilo, en que por un grupo funcional carbonilo en esta memoria se entiende un grupo aldo o ceto e incluye un grupo carbonilo enólico tal como se encuentra en un grupo acetoacetilo con un grupo funcional de amina reactiva con carbonilo y/o hidrazina (o amina bloqueada y/o hidrazina bloqueada). Ejemplos de grupos funcionales de amina reactiva con carbonilo (o amina bloqueada) incluyen los proporcionados por los siguientes compuestos o grupos: R-NH_2 , RO-NH_2 , R-O-N=C< , R-NH-C(=O)-O-N=C< y R-NH-C(=O)-O-NH_2 , en que R es alquileo C_1 a C_{15} , preferiblemente C_1 a C_{10} opcionalmente sustituido, alicíclico opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido, o R también puede ser parte de un polímero. Ejemplos de compuestos o grupos hidrazina (o hidrazina bloqueada) reactivos con carbonilo incluyen R-NH-NH_2 , R-C(=O)-NH-NH_2 , R-C(=O)-NH-N=C< , $\text{R-NH-C(=O)-NH-NH}_2$ y $\text{R-NH-C(=O)-NH-N=C<}$, en donde R es como se describe anteriormente. Por condensación de silano se entiende la reacción de alcoxi-silano o grupos -SiOH en presencia de agua, para dar enlaces siloxano por la eliminación de agua y/o alcoholes (por ejemplo metanol) durante el secado de la composición de revestimiento acuosa.

El o los oligómeros de poliuretano reticulables son un o unos oligómeros de poliuretano auto-reticulables (es decir, reticulables sin el requerimiento de compuestos añadidos que reaccionen con grupos en el o los oligómeros de poliuretano para lograr la reticulación - aunque éstos todavía se pueden emplear si se desea). La reticulación es por auto-oxidación, opcionalmente en combinación con otros mecanismos de reticulación como se comenta en esta memoria. Adecuadamente se proporciona auto-oxidación, por ejemplo por grupos ácido graso que contienen enlaces insaturados (por los cuales se entiende el residuo de tales ácidos grasos que han llegado a ser incorporados en el oligómero de poliuretano mediante reacción en sus grupos de ácido carboxílico) o por residuos (met)alilo funcionales, grupos β ceto-éster o grupos β -ceto-amida. Preferiblemente la auto-oxidación es proporcionada al menos por grupos ácido graso que contienen enlaces insaturados.

Preferiblemente, la concentración de grupos ácido graso insaturados, si están presentes en el o los oligómeros de poliuretano reticulables por auto-oxidación es de 10 a 80%, más preferiblemente de 12 a 70%, lo más preferiblemente 15 a 60% en peso, basado en el peso del o de los oligómeros de poliuretano. Si se combina con otros grupos auto-oxidables en la composición acuosa de revestimiento, el contenido de ácido graso puede estar más fácilmente por debajo de 10% en peso del o de los oligómeros de poliuretano. Con el fin de determinar el contenido de grupos ácido graso del o de los oligómeros de poliuretano, es conveniente para fines prácticos utilizar

5 el peso del reaccionante ácido graso, incluyendo el grupo carbonilo, pero excluyendo el grupo hidroxilo del grupo ácido terminal del ácido graso. Ácidos grasos insaturados adecuados para proporcionar grupos ácido graso en el o los oligómeros incluyen ácidos grasos derivados de aceite vegetal o aceite no vegetal tales como aceite de soja, aceite de palma, aceite de linaza, aceite de tung, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de sebo, aceite de ricino (deshidratado), aceite de cártamo y ácidos grasos tales como ácido linoleico, ácido linoléico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido eleostearico, ácido licánico, ácido araquidónico, ácido ricinoleico, ácido erúxico, ácido gadoleico, ácido clupanadónico y/o combinaciones de los mismos. Particularmente preferido es un o unos oligómeros de poliuretano en los que los grupos auto-oxidables solamente se derivan de ácidos grasos insaturados. Preferiblemente, al menos 40% en peso, más preferiblemente al menos 60% en peso de los grupos ácido graso insaturados contienen al menos dos grupos insaturados.

15 Otros mecanismos de reticulación conocidos en la técnica incluyen los proporcionados por la reacción de grupos epoxi con amino, ácido carboxílico o grupos mercapto, la reacción de grupos mercapto con grupos etilénicamente insaturados tales como grupos fumarato y acrilóilo, la reacción de grupos epoxi enmascarados con grupos amino o mercapto, la reacción de isotiocianatos con aminas, alcoholes o hidrazinas, la reacción de aminas (por ejemplo poli(óxidos de alquileño) terminados en etilendiamina o amina multifuncional) con grupos β-diceto (por ejemplo acetoacetoxi o acetoamida) para formar enaminas. El uso de grupos reticulantes bloqueados puede ser beneficioso.

20 El o los oligómeros de poliuretano reticulables contienen preferiblemente una concentración suficiente de grupos hidrofílicos dispersantes en agua ligados, capaces de hacer que el o los oligómeros sean auto-dispersantes en agua (es decir dispersantes en agua sin el requisito de utilizar agentes dispersantes añadidos) pero la concentración de tales grupos es preferiblemente no tan grande que el o los oligómeros tengan una solubilidad inaceptablemente alta en agua con el fin de no comprometer la sensibilidad al agua del revestimiento final.

25 El tipo de grupos hidrofílicos capaces de hacer que el o los oligómeros de poliuretano reticulables sean auto-dispersantes en agua es bien conocido en la técnica, y pueden ser grupos dispersantes en agua iónicos o grupos dispersantes en agua no iónicos. Grupos dispersantes en agua no iónicos preferidos son grupos de poli(óxido de alquileño), más preferiblemente grupos poli(óxido de etileno). Un pequeño segmento del grupo poli(óxido de etileno) puede ser reemplazado por uno o más segmentos de óxido de propileno y/o segmentos de óxido de butileno, sin embargo el grupo óxido de polietileno todavía debería contener óxido de etileno como componente principal. Cuando el grupo dispersable en agua es poli(óxido de etileno), la longitud de cadena de óxido de etileno preferido es > 4 unidades de óxido de etileno, preferiblemente > 8 unidades de óxido de etileno y más preferiblemente > 15 unidades de óxido de etileno. Preferiblemente, el grupo poli(óxido de etileno) tiene un Mw de 175 a 5000 Dalton, más preferiblemente de 350 a 2200 Dalton, lo más preferiblemente de 660 a 2200 Dalton. Preferiblemente, el o los oligómeros de poliuretano tienen un contenido de poli(óxido de etileno) de 0 a 45% en peso, más preferiblemente de 0 a 30% en peso y lo más preferiblemente de 2 a 20% en peso.

35 Grupos dispersantes en agua iónicos preferidos son grupos aniónicos dispersantes en agua, especialmente grupos ácido carboxílico, fosfórico y/o sulfónico. Los grupos dispersantes en agua aniónicos están preferentemente total o parcialmente en forma de una sal. La conversión en la forma de sal se efectúa opcionalmente por neutralización del o de los oligómeros de poliuretano reticulables con una base, preferiblemente durante la preparación del o de los oligómeros de poliuretano reticulables y/o durante la preparación de la composición de la presente invención. Los grupos aniónicos de dispersión pueden en algunos casos proporcionarse mediante el uso de un monómero que tiene un grupo ácido ya neutralizado en la síntesis del o los oligómero de poliuretano, de modo que la neutralización subsiguiente es innecesaria. Si se utilizan grupos aniónicos dispersantes en agua en combinación con grupos no iónicos dispersantes en agua, puede no ser necesaria la neutralización.

45 Si se neutralizan los grupos aniónicos dispersantes en agua, la base utilizada para neutralizar los grupos es preferiblemente amoníaco, una amina o una base inorgánica. Aminas adecuadas incluyen aminas terciarias, por ejemplo trietilamina o N,N-dimetiletanolamina. Bases inorgánicas adecuadas incluyen hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos, por ejemplo hidróxido de litio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. También se puede utilizar un hidróxido de amonio cuaternario, por ejemplo $N^+(CH_3)_4OH^-$. Generalmente se utiliza una base que da contraiones que pueden ser deseados para la composición. Por ejemplo, contraiones preferidos incluyen Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ y amonio sustituido.

50 También se pueden utilizar grupos dispersantes en agua catiónicos, pero son menos preferidos. Ejemplos incluyen grupos piridina, grupos imidazol y/o grupos amonio cuaternario que pueden estar neutralizados o permanentemente ionizados (por ejemplo con sulfato de dimetilo).

El o los oligómeros de poliuretano reticulables tienen un peso molecular medio ponderado (M_w) medido en el intervalo de 1000 a 80.000 Dalton, preferentemente en el intervalo de 1500 a 50.000 Dalton, y más preferiblemente en el intervalo de 1.500 a 20.000 Dalton. Un intervalo típico es de 1500 a 10.000 Dalton. Para el fin de esta invención cualquiera de las especies moleculares con un peso molecular < 1000 Dalton se clasifica como un diluyente reactivo o plastificante y, por lo tanto, no se tiene en cuenta para la determinación del M_n , M_w o PDI . Dalton, tal como se utiliza en esta memoria, no son un peso molecular verdadero, sino un peso molecular medido contra patrones de poliestireno tal como se describe a continuación.

Para oligómero(s) de poliuretano con un bajo nivel de interacciones intermoleculares tales como, por ejemplo, oligómero(s) de poliuretano basado(s) en α, α' -diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI) y niveles preferiblemente bajos de otros grupos de puenteo de hidrógeno tales como grupos de ácido carboxílico, son válidos los intervalos de M_w más altos.

Para oligómero(s) de poliuretano con un alto nivel de interacciones intermoleculares tales como, por ejemplo, oligómero(s) de poliuretano a base de isocianatos aromáticos con niveles relativamente altos de grupos de puenteo hidrógeno, los intervalos de M_w más bajos son los más adecuados.

Preferiblemente una parte significativa de cualquier reacción de reticulación solamente tiene lugar después de la aplicación de la composición acuosa de revestimiento a un sustrato, para evitar que se acumule un peso molecular excesivo en la composición de la invención antes de tal aplicación (por pre-reticulación) que puede conducir a un aumento inaceptable de la viscosidad de la composición acuosa de revestimiento sobre el sustrato en las primeras fases del secado.

Los límites del peso molecular adecuados para obtener la viscosidad en solución baja preferida del o de los oligómeros de poliuretano reticulables (como se ha definido anteriormente) depende en parte de la cantidad y del tipo de co-disolvente si está presente en la composición acuosa de la invención. Por lo tanto, se prefiere un límite superior de peso molecular cuando existe más co-disolvente en la composición, y las preferencias de un peso molecular más bajo son más aplicables a concentraciones de co-disolvente cero o bajas. Además, si se utiliza un o unos oligómeros de poliuretano ramificados, se prefieren límites de peso molecular más altos, dado que las estructuras ramificadas tienden a dar una viscosidad más baja que una estructura lineal para cualquier M_w dado.

La distribución de peso molecular (MWD) del o de los oligómeros de poliuretano reticulables tiene una influencia en la viscosidad en equilibrio de la composición acuosa de la invención y, por lo tanto, una influencia sobre el tiempo abierto. MWD se describe convencionalmente por el índice de polidispersidad (PDI). El PDI se define como el peso molecular medio ponderal, dividido por el peso molecular medio numérico (M_w/M_n) en donde valores más bajos son equivalentes a PDI más bajos. Se ha encontrado que un PDI más bajo resulta a menudo en viscosidades más bajas para un M_w dado de uno unos oligómeros de poliuretano reticulables. Preferiblemente el valor del PDI para un o unos oligómeros de poliuretano alifático es ≤ 15 , más preferiblemente ≤ 10 , y lo más preferiblemente ≤ 5 . En una realización preferida, el valor de $M_w \times PDI^{0,8}$ del o de los oligómeros de poliuretano reticulable es ≤ 400000 , más preferiblemente el $M_w \times PDI^{0,8}$ es ≤ 300.000 y lo más preferiblemente el $M_w \times PDI^{0,8}$ es ≤ 220.000 .

El o los oligómeros de poliuretano reticulables pueden comprender un solo oligómero de poliuretano reticulable o una mezcla de oligómeros de poliuretano reticulables. El o los oligómeros de poliuretano reticulables se pueden utilizar opcionalmente en combinación con un o unos oligómeros reticulables de un tipo no-poliuretano que tiene una viscosidad en solución dentro de los mismos límites preferidos como la viscosidad en solución del o de los oligómeros de poliuretano. En efecto, hasta un 90% en peso de oligómero(s) reticulable(s) en la composición de la invención puede ser de un tipo no poliuretano. El o los oligómeros reticulables (poliuretano tipo plus, si está presente, tipo no poliuretano) se puede utilizar opcionalmente en combinación con hasta 250% en peso del mismo de cualquier tipo de oligómero no reticulable (es decir, de tipo poliuretano y/o no poliuretano), siempre que el o los oligómeros no reticulables tengan una viscosidad en solución dentro de los intervalos preferidos arriba definidos para la viscosidad en solución del o de los oligómeros de poliuretano reticulables. En tales casos, se utiliza más preferiblemente hasta 120% en peso del o de los oligómeros no reticulables (basado en el peso del o de los oligómeros reticulables), más preferiblemente hasta 30% en peso, más preferiblemente hasta 10% y lo más preferiblemente 0%. El o los oligómeros de un tipo no poliuretano incluyen, pero no se limitan a, por ejemplo, oligómero(s) de vinilo, oligómero(s) de poliamida, oligómero(s) de poliéter, oligómero(s) de polisiloxano y/u oligómero(s) de poliéster y el o los oligómeros de tipo no poliuretano pueden estar opcionalmente ramificados.

Métodos para la preparación de poliuretanos son conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en Polyurethane Handbook 2ª edición, una publicación de Carl Hanser, 1994, por G. Oertel; y estos métodos se incluyen en esta memoria como referencia. El o los oligómeros de poliuretano se pueden preparar de una manera

convencional, haciendo reaccionar un o unos poliisocianatos orgánicos con un o unos compuestos reactivo con isocianato por métodos bien conocidos en la técnica anterior. Grupos reactivos con isocianato incluyen -OH, -SH, -NH- y -NH₂. En algunas preparaciones, se forma primero un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato, que es entonces de cadena extendida con un compuesto que contiene hidrógeno activo.

5 Oligómero(s) de poliuretano reticulable(s) que contiene grupos reticulantes se obtienen preferiblemente empleando como reaccionante en la síntesis de uretano al menos un compuesto orgánico reactivo con isocianato que porta uno o más grupos reticulantes. Alternativamente, pero menos preferiblemente, se puede utilizar un compuesto funcional de isocianato que porta uno o más grupos reticulantes. Grupos hidrofílicos dispersantes en agua, unidos a polímero, si están presentes, se introducen preferiblemente empleando como reactivo(s) en la síntesis de uretano al menos un
10 compuesto reactivo con isocianato (o menos preferiblemente uno o más compuestos con funcionalidad isocianato) que portan un o unos grupos dispersantes hidrofílicos. Opcionalmente, los reaccionantes también pueden incluir compuesto(s) reactivo(s) con isocianato tales como poliol(es) orgánico(s) que no portan grupos reticulantes ni grupos hidrofílicos dispersantes en agua.

15 Uno o más oligómero(s) de poliuretano de Mw aceptablemente bajo puede hacerse rematando uno o más oligómeros de poliuretano terminado en isocianato con compuestos reactivos con isocianato monofuncionales o mediante el uso de un exceso estequiométrico de reaccionantes que tiene grupos reactivos con isocianato durante la preparación del oligómero, formando con ello un oligómero de poliuretano terminado en un grupo reactivo con isocianato (preferiblemente -OH). Se puede utilizar una combinación de ambas técnicas.

20 Cuando se emplea la ruta de extensión prepolímero/cadena para formar un poliuretano, un compuesto orgánico reactivo con isocianato que porta grupos reticulantes se pueden introducir en la cadena principal del oligómero de poliuretano durante la formación del prepolímero y/o durante la etapa de extensión de la cadena.

Opcionalmente, como se ha mencionado anteriormente, los compuestos orgánicos reactivos con isocianato que portan grupos hidrofílicos dispersantes en agua pueden incluirse en la formación de oligómeros de poliuretano para proporcionar la facilidad de auto-dispersabilidad en agua del o de los oligómeros de poliuretano reticulables y se
25 pueden utilizar métodos análogos a aquellos para introducir grupos reticulantes (es decir, empleando compuestos reactivos con isocianato o isocianato-funcionales que portan grupos dispersantes en agua en lugar de grupos reticulantes).

Los grupos reticulantes o dispersantes en agua pueden, de hecho, ser introducidos en el o los oligómeros de poliuretano utilizando dos métodos generales: i) (siendo el método que es el más utilizado) mediante la utilización en
30 el proceso de polimerización para formar un oligómero de poliuretano, un compuesto polifuncional y/o monofuncional que porta un grupo reticulante o dispersante en agua; o ii) (utilizado con menos frecuencia) la utilización de un reaccionante en la síntesis de uretano de un compuesto que porta un grupo reactivo seleccionado, y posteriormente hacer reaccionar el oligómero precursor, así formado, con un compuesto que porta un grupo reticulante o dispersante en agua y también un grupo reactivo del tipo que reaccionará con los grupos reactivos seleccionados en
35 el oligómero precursor para proporcionar la unión del grupo reticulante o del grupo dispersante en agua al o a los oligómeros de poliuretano a través de unión covalente.

Para preparar uno o más oligómeros de poliuretano reticulables por auto-oxidación se pueden utilizar en la síntesis del oligómero de poliuretano preferiblemente uno o más compuestos orgánicos reactivos con isocianato que porta(n)
40 uno o más grupos ácido graso insaturados como grupo(s) reticulante(s). Tales compuestos orgánicos reactivos con isocianato que portan grupos ácido graso se pueden obtener utilizando técnicas conocidas en la técnica, p. ej., a partir de la reacción de un ácido graso adecuado con un donante de hidroxilo (preferiblemente un alcohol o poliol) o donante de amina para proporcionar un compuesto portador de grupos ácido graso y al menos un (preferiblemente al menos dos) grupos isocianato reactivos.

Poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos. Ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen diisocianato de etileno, 1,6-diisocianato de hexametileno, diisocianato de isofozona, ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, p-xilileno, diisocianato de α,α' -tetrametilxileno, diisocianato de 1,4 fenileno, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, poliisocianatos de polimetileno de polifenilo, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, isocianato de 3(4)-isocianatometil-1-metil-ciclohexilo y 1,5-diisocianato de naftileno. Se pueden utilizar mezclas de poliisocianatos y también poliisocianatos que han sido modificados mediante la introducción de residuos uretano, alofanato, urea, biuret, carbodiimida, uretonimina, uretdiona o isocianurato.
50

Otros compuestos orgánicos reactivos con isocianato que no portan ni grupos reticulantes (tales como grupos ácido graso insaturados) ni grupos hidrofílicos dispersantes en agua que pueden utilizarse en la preparación de oligómero(s) de poliuretano o prepolímeros de poliuretano contienen preferiblemente al menos un (preferiblemente al menos dos) grupos reactivos con isocianato, y son más preferiblemente polioles orgánicos. Los polioles orgánicos incluyen particularmente dioles y trioles y mezclas de los mismos, pero se pueden utilizar polioles de funcionalidad superior, por ejemplo como componentes secundarios en mezcla con dioles. Los polioles pueden ser miembros de cualquiera de las clases químicas de polioles utilizadas o propuestas para ser utilizadas en formulaciones de poliuretanos. En particular, los polioles pueden ser poliésteres, poliéster-amidas, poliéteres, polioéteres, policarbonatos, poliacetales, poliolefinas o polisiloxanos. Pesos moleculares de polioles preferidos son de 250 a 6000, más preferiblemente de 500 a 3000. También se puede utilizar compuestos orgánicos de bajo peso molecular que contienen al menos un (preferiblemente al menos dos) grupos reactivos con isocianato y que tiene un peso molecular medio ponderal de hasta 500, preferiblemente en el intervalo de 40 a 250. Ejemplos incluyen etilenglicol, neopentilglicol, 1-propanol y 1,4-ciclohexildimetanol.

Grupos hidrófilos dispersantes en agua se incorporan opcionalmente en el o los oligómeros de poliuretano mediante la inclusión de uno o más compuestos reactivos frente a isocianato y/o isocianato funcionales que portan uno o más grupos hidrofílicos dispersantes en agua no iónicos y/o iónicos (como se describe arriba) (o grupo que puede ser convertido posteriormente fácilmente en un grupo dispersante en agua de este tipo, p. ej., mediante neutralización, siguiendo denominándose un grupo de este tipo un grupo dispersante en agua para los fines de esta invención) como un reaccionante en la preparación del oligómero o prepolímero de poliuretano. Ejemplos de tales compuestos incluyen el grupo carboxilo que contiene dioles y trioles, por ejemplo ácidos dihidroxi-alcanoicos tales como el ácido 2,2-dimetilolpropiónico o ácido 2,2-dimetilolbutanoico. Ejemplos de compuestos preferidos que portan grupos hidrofílicos dispersantes en agua no iónicos incluyen metoxi-polietilenglicol (MPEG) con pesos moleculares de por ejemplo 350, 550, 750, 1000 y 2000, como se describe en el documento EP 0317258.

El o los oligómeros de poliuretano tienen preferiblemente un índice de acidez en el intervalo de 0 a 50 mg de KOH/g, más preferiblemente en el intervalo de 0 a 40 mg de KOH/g y más preferiblemente en el intervalo de 10 a 35 mg de KOH/g.

Cuando se prepara un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato, se forma convencionalmente por reacción de un exceso estequiométrico del poliisocianato orgánico con los compuestos reactivos con isocianato en condiciones sustancialmente anhidras a una temperatura entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 130°C hasta que la reacción entre los grupos isocianato y los grupos reactivos con isocianato se complete sustancialmente; los reaccionantes para el prepolímero se utilizan generalmente en proporciones que corresponden a una relación de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 6:1, preferiblemente de aproximadamente 1,5:1 a 3:1.

Cuando un o unos oligómeros de poliuretano terminados en hidroxilo se preparan directamente (es decir no procediendo a través de la ruta del prepolímero/extensión de cadena), se forma convencionalmente por reacción de un exceso estequiométrico de los compuestos reactivos con isocianato con el poliisocianato orgánico en condiciones sustancialmente anhidras a una temperatura entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 130°C hasta que la reacción entre los grupos isocianato y los grupos reactivos con isocianato se complete sustancialmente; los reaccionantes para el oligómero se utilizan generalmente en proporciones que corresponden a una relación de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato de aproximadamente 0,4:1 a aproximadamente 0,99:1, preferiblemente de aproximadamente 0,55:1 a 0,95:1.

Si se desea, se pueden utilizar catalizadores tales como dilaurato de dibutilestaño y octoato estannoso, catalizadores basados en zirconio o titanio para ayudar a la formación del o de los oligómeros de poliuretano. Puede añadirse opcionalmente un disolvente orgánico antes o después de la formación del prepolímero o del oligómero final para controlar la viscosidad. Ejemplos de disolventes incluyen disolventes miscibles con agua tales como N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, glicol-éteres tales como butildiglicol, metil-etil-cetona y alquil-éteres de glicol-acetatos o mezclas de los mismos. Opcionalmente no se añaden disolventes orgánicos.

El o los oligómeros de poliuretano pueden dispersarse en agua utilizando técnicas bien conocidas en la técnica. Preferiblemente, el o los oligómeros de poliuretano se añaden al agua con agitación o, alternativamente, el agua se puede agitar en el o los oligómeros de poliuretano.

Se puede preparar también una dispersión acuosa de un o unos oligómeros de poliuretano, cuando la síntesis de uretano ha empleado la ruta del prepolímero/extensión de cadena, dispersando el prepolímero de poliuretano terminado en isocianato (opcionalmente portado en un medio disolvente orgánico) en un medio acuoso (utilizando

tensioactivos, o más preferiblemente mediante la utilización de la auto-dispersabilidad del prepolímero si los grupos dispersantes están presentes en una cantidad suficiente en el mismo, aunque todavía se pueden emplear, si se desea, tensioactivos) y mediante la extensión del prepolímero con el extendedor de la cadena que contiene hidrógeno activo en la fase acuosa.

- 5 Extendedores de la cadena que contienen hidrógeno, activos, que pueden reaccionar con el prepolímero de poliuretano terminado en isocianato incluyen amino-alcoholes, diaminas primarias o secundarias o poliaminas, hidrazina e hidrazinas sustituidas.

Ejemplos de tales extendedores de la cadena útiles en esta invención incluyen alquilendiaminas tales como etilendiamina y aminas cíclicas, tales como isoforona diamina. También pueden ser útiles materiales tales como hidrazina, azinas tales como azina de acetona, hidrazinas sustituidas tales como, por ejemplo, dimetilhidrazina, 1,6-hexametilen-bis-hidrazina, carbodihidrazina, hidrazidas de ácidos dicarboxílicos y ácidos sulfónicos tales como mono- o di-hidrazida del ácido adípico, dihidrazida del ácido oxálico, dihidrazida del ácido isoftálico, hidrazidas preparados por reacción de lactonas con hidrazina tales como hidrazida gamma-hidroxilbutírico, bis-semi-carbazida, y ésteres de bis-hidrazida-carbónicos de glicoles. El agua propiamente dicha puede ser eficaz como un extendedor de la cadena indirecto.

20 Cuando el extendedor de la cadena es distinto del agua, por ejemplo una poliamina o hidrazina, puede añadirse a la dispersión acuosa del prepolímero de poliuretano terminado en isocianato o, alternativamente, puede estar ya presente en el medio acuoso cuando el prepolímero de poliuretano terminado en isocianato se dispersa en ella. El prepolímero de poliuretano terminado en isocianato también puede extenderse en la cadena para formar el o los oligómeros de poliuretano mientras que está disuelto en disolvente orgánico (habitualmente acetona), seguido de la adición de agua a la disolución hasta que el agua se convierta en la fase continua y la posterior separación del disolvente por destilación para formar una dispersión acuosa.

Opcionalmente se puede utilizar una combinación de extendedor(es) de la cadena y terminador(es) de la cadena. Ejemplos de terminadores de la cadena son compuestos reactivos con isocianato mono-funcionales tales como mono-alcoholes, mono-aminas, mono-hidrazinas y mono-mercaptanos. La relación de extendedor de la cadena a compuestos terminadores de la cadena está preferiblemente en el intervalo de 95:5 a 5:95, más preferiblemente de 50:50 a 10:90 y más preferiblemente de 35:65 a 20:80.

30 La extensión de la cadena y/o terminación de la cadena pueden realizarse a temperaturas elevadas, reducidas o ambiente. Temperaturas convenientes son de aproximadamente 5°C a 95°C o, más preferiblemente, de aproximadamente 10°C a 60°C.

La cantidad total de extendedor de la cadena y materiales de terminación de la cadena empleada (aparte de agua) debe ser tal que la relación de hidrógenos activos en el o los extendedores de la cadena a grupos isocianato en el prepolímero de poliuretano esté preferiblemente en el intervalo de 0,1:1 a 2,0:1, más preferiblemente de 0,80:1 a 1,7:1.

35 También se pueden utilizar cualesquiera otros métodos conocidos para la preparación de dispersiones de poliuretano, tales como un proceso de quetamina/quetazina o un proceso en caliente tal como se describe en "Progress in Organic Coatings", D. Dietrich, 9,1981, p 281).

40 Se pueden utilizar tensioactivos y/o un alto cizallamiento con el fin de ayudar en la dispersión del o de los oligómeros de poliuretano en agua (incluso si es auto-dispersable). Tensioactivos adecuados incluyen, pero no se limitan a tensioactivos aniónicos, catiónicos y/o no iónicos convencionales, tales como sales de Na, K y NH₄ de dialquilsulfosuccinatos, sales de Na, K y NH₄ de aceites sulfatados, sales de Na, K y NH₄ de ácidos alquilsulfónicos y sales de Na, K y NH₄ de sulfatos de alquilo, sales de metales alcalinos de ácidos sulfónicos; alcoholes grasos, ácidos grasos etoxilados y/o amidas grasas y sales de Na, K y NH₄ de ácidos grasos tales como estearato de Na y oleato de Na. Otros tensioactivos aniónicos incluyen grupos alquilo o (alc)arilo unidos a grupos ácido sulfónico, grupos semiéster de ácido sulfúrico (enlazados a su vez a grupos poliglicol-éter), grupos ácido fosfónico, análogos de ácido fosfórico y fosfatos o grupos ácido carboxílico. Tensioactivos catiónicos incluyen grupos alquilo o (alc)arilo enlazados a grupos de sal de amonio cuaternario. Tensioactivos no iónicos incluyen compuestos de poliglicoléter y compuestos de poli(óxido de etileno). La cantidad de tensioactivo utilizada es preferiblemente 0 a 15% en peso, más preferiblemente 0 a 8% en peso, todavía más preferiblemente 0 a 5% en peso, especialmente 0,1 a 3% en peso, y lo más especialmente de 0,3 a 2% en peso, basado en el peso del o de los oligómeros de poliuretano reticulables.

El o los oligómeros de poliuretano tienen al menos una temperatura de transición vítrea (T_g), medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) modulada, que está preferiblemente en el intervalo de -100 a 250°C , más preferiblemente de -80 a 150°C y lo más preferiblemente de -70 a 130°C y especialmente -70 a 30°C .

5 La composición acuosa de la invención incluye un o unos polímeros dispersados en la misma que no son un oligómero de poliuretano reticulable (o un oligómero no de poliuretano reticulable o no reticulable) y tiene un $M_w \geq 90.000$ Dalton, denominado en esta memoria un "polímero dispersado", por conveniencia. Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal del o de los polímeros dispersados M_w en la dispersión acuosa de polímero está en el intervalo de 90.000 a $6.000.000$, más preferiblemente en el intervalo de 150.000 a $2.000.000$, y especialmente en el intervalo de 250.000 a $1.500.000$ Dalton. Si el o los polímeros dispersados están totalmente pre-reticulados, su M_w será infinito. También, en algunos casos, la síntesis para formar el oligómero de poliuretano reticulable, además del oligómero de bajo peso molecular, proporciona una cantidad de material molecular muy alta. Para los fines de esta invención, dicho material, producido *in situ*, debe considerarse un polímero dispersado.

15 Preferiblemente, la viscosidad en solución (si es mensurable) del o de los polímeros dispersados cuando se utilizan en la composición acuosa de la invención es ≥ 250 Pa.s, más preferiblemente ≥ 500 Pa.s, y especialmente ≥ 1000 Pa.s, según se determina a partir de una disolución al 80% en peso de sólidos del o de los polímeros dispersos en al menos uno de los disolventes, del grupo que consiste en N-metilpirrolidona, n-butilglicol y mezclas de los mismos, utilizando una velocidad de cizallamiento de $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ y a $50 \pm 2^\circ\text{C}$.

20 La viscosidad en solución del o de los polímeros dispersados puede no ser mensurable si, por ejemplo, el peso molecular medio ponderal es tan alto como para hacer al o a los polímeros dispersados insolubles en disolvente(s) orgánico(s) o si el o los polímeros dispersados están total o parcialmente reticulados, de nuevo haciéndolos insolubles.

25 El o los polímeros dispersados pueden ser formadores de película o no formadores de película a temperatura ambiente; preferiblemente, el o los polímeros dispersados no forman una película a temperatura ambiente (temperatura ambiente, tal como se utiliza en esta memoria, se define como $23 \pm 2^\circ\text{C}$). La composición acuosa de la invención sí incluye un polímero o polímeros dispersados de este tipo.

El o los oligómeros de poliuretano reticulables se combinan con un o unos polímeros dispersados para mejorar adicionalmente la provisión de un sistema aglutinante para proporcionar una composición acuosa con el equilibrio deseado de largo tiempo abierto/de borde húmedo y tiempo libre de pegajosidad reducido.

30 La presencia del o de los oligómeros de poliuretano reticulable (tal como se comentó anteriormente) proporciona el largo tiempo abierto y tiempo de borde húmedo definidos, mientras que la presencia del o de los polímeros dispersados (p. ej., en forma de un látex de polímero) parece ayudar a reducir el tiempo de secado de la composición, incluso a pesar de que su presencia puede no siempre ser esencial para lograr el alcance más amplio de los requisitos definidos a este respecto.

35 Por consiguiente, en la presente invención, se proporciona una composición de revestimiento acuosa tal como se define en esta memoria que comprende adicionalmente un o unos polímeros dispersados.

El o los polímeros dispersados pueden ser, por ejemplo, el producto de una polimerización en emulsión acuosa o un polímero preformado dispersado en agua.

40 Preferiblemente, el o los polímeros dispersados tienen una T_g medido (utilizando DSC) que está preferiblemente en el intervalo de -50 a 300°C , y más preferiblemente en el intervalo de 25 a 200°C y especialmente en el intervalo de 35 a 125°C . Si el o los polímeros dispersados son un polímero vinílico, el polímero vinílico puede ser un polímero secuencial, es decir, el polímero vinílico tendrá más de una T_g . Especialmente preferido es un polímero vinílico con 10 a 50% en peso de una parte blanda con una T_g en el intervalo de -30 a 20°C y 50 a 90% en peso de una parte dura con una T_g en el intervalo de 60 a 110°C . Esta combinación proporciona una ventaja adicional de mejorar la resistencia al bloqueo del revestimiento resultante, especialmente cuando se utilizan niveles de co-disolvente de 0 a 15% en peso, más preferiblemente 0 a 5% en peso y lo más preferiblemente 0 a 3% en peso de la composición acuosa. El bloqueo es el fenómeno bien conocido de sustratos revestidos que están en contacto, tendiendo a adherirse inaceptablemente uno al otro, por ejemplo puertas y ventanas en sus respectivos marcos, particularmente bajo presión tal como, por ejemplo, en paneles apilados.

El o los polímeros dispersados tiene un tamaño medio de partícula en el intervalo de 25 a 1000 nm, preferiblemente de 60 a 700 nm, más preferiblemente de 100 a 600 nm y especialmente en el intervalo de 150 a 500 nm. El o los polímeros dispersados puede tener también una distribución de tamaños de partícula polimodal.

5 El o los polímeros dispersados pueden ser, por ejemplo, un polímero vinílico, poliuretano (en algunos casos, un poliuretano formado *in-situ* de muy alto peso molecular que resulta de la síntesis de uretano tal como se comentó anteriormente), poliéster, poliéter, poliamida, poliepóxido, o una mezcla de los mismos. El o los polímeros dispersados pueden ser también un híbrido de dos o más tipos de polímeros diferentes tales como polímeros de uretano acrílicos (tal como se describe, por ejemplo, en el documento US5137961), polímeros epoxi-acrílicos y polímeros de poliéster-acrílicos. El o los polímeros dispersados pueden ser también un híbrido orgánico-inorgánico, por ejemplo partículas de sílice injertadas con un o unos polímeros vinílicos. Preferiblemente, el o los polímeros dispersados son un polímero vinílico. También pueden utilizarse, por supuesto, mezclas de polímeros dispersados.

15 El o los polímeros dispersados pueden contener opcionalmente grupos ácidos. El índice de acidez preferido del o de los polímeros dispersados depende del tipo y peso molecular del oligómero de poliuretano reticulable y (si está presente) del tipo de co-disolvente utilizado. Si el oligómero de poliuretano reticulable es hidrofílico, el co-disolvente (si se utiliza) es preferiblemente también de naturaleza hidrofílica y se prefiere un índice de acidez bajo del o de los polímeros dispersados (preferiblemente por debajo de 60, más preferiblemente por debajo de 40, aún más preferiblemente por debajo de 30, especialmente por debajo de 24, más especialmente por debajo de 19 y lo más especialmente por debajo de 15 mg de KOH/g). Sin embargo, si se utiliza un oligómero de poliuretano reticulable hidrofóbico, por ejemplo a base de ácido graso (al menos parcialmente) insaturado y sin grupos dispersantes, el co-disolvente es preferentemente de naturaleza hidrofóbica (si acaso está presente) y, por lo tanto, se pueden tolerar índices de acidez mucho más altos (hasta un índice de acidez de 160, más preferiblemente hasta un índice de acidez de 125, lo más preferiblemente hasta un índice de acidez de 100 mg de KOH/g) del o de los polímeros dispersados para dar las propiedades deseadas.

25 En una realización especial, <15% en peso de un co-disolvente (basado en los sólidos totales de polímero aglomerante) en donde el aglutinante incluye el o los oligómeros reticulables, el o los oligómeros no reticulables y se utiliza cualquier polímero(s) dispersado(s), en donde el o los polímeros dispersados tiene un índice de acidez inferior a 20 mg de KOH/g y el o los oligómeros de poliuretano reticulables están presentes en una cantidad (basada en sólidos totales de polímero aglomerante) de 35 a 65% en peso, comprendiendo el o los oligómeros de poliuretano reticulables 45 a 70% en peso de grupos ácido graso.

30 El o los polímeros dispersados pueden contener opcionalmente grupos hidroxilo. Si el o los polímeros dispersados son un polímero vinílico que comprende monómeros (met)acrílicos polimerizados, entonces preferiblemente el contenido de grupos hidroxilo en el polímero vinílico es preferiblemente inferior a 1,0% en peso, más preferiblemente por debajo de 0,5% en peso, y lo más preferiblemente por debajo de 0,2% en peso, basado en el peso del polímero vinílico.

35 El o los polímeros dispersados pueden contener opcionalmente grupos amida (pudiéndose obtener tales grupos, p. ej., a partir de monómeros funcionales amida tales como (met)acrilamida). Si el o los polímeros dispersados son un polímero vinílico que comprende monómeros de (met)acrilamida polimerizados, entonces preferiblemente el contenido de grupos amida en el polímero vinílico está por debajo de 3,0% en peso, más preferiblemente por debajo de 1,5% en peso, y lo más preferiblemente por debajo de 0,6% en peso, basado en el peso del polímero vinílico.

40 El o los polímeros dispersados pueden contener opcionalmente grupos promotores de la adhesión en húmedo tales como grupos acetoacetoxi, grupos amina (opcionalmente sustituida) o urea, por ejemplo grupos ureido cíclicos, grupos imidazol, grupos piridina, grupos hidrazida o semicarbazida.

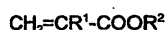
45 El o los polímeros dispersados pueden contener opcionalmente grupos reticulantes que permiten la reticulación independiente del o de los polímeros dispersados y/o permitir la participación en la reacción de reticulación del o de los oligómeros de poliuretano reticulables, lo que permite acelerar la velocidad de secado y mejorar las propiedades del revestimiento final (p. ej., resistencia a productos químicos y resistencia al rayado). Ejemplos de grupos reticulantes de este tipo incluyen grupos que pueden formar parte en la auto-oxidación y grupos que efectuarán la reticulación no por auto-oxidación, por ejemplo por reacciones de bases de Schiff y condensación de silano tal como se comentó anteriormente para el o los oligómeros de poliuretano.

50 En una realización preferida, el o los polímeros dispersados contienen grupos reticulantes que pueden participar en las reacciones de reticulación auto-oxidativa preferida de un o unos oligómeros de poliuretano reticulables por auto-oxidación.

En una realización preferida, el o los polímeros dispersados pueden estar total o parcialmente pre-reticulados (es decir, total o parcialmente reticulados mientras que estén presente en la composición acuosa de revestimiento invención y antes de la aplicación de un revestimiento). Si el o los polímeros dispersados son un polímero vinílico, la pre-reticulación se puede conseguir mediante el uso de monómeros poliinsaturados durante la síntesis del polímero vinílico tal como metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, di(met)acrilato de tripropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol y triacrilato de trimetilolpropano. El más preferido es metacrilato de alilo. Alternativamente, se pueden utilizar niveles muy bajos de iniciador, conduciendo a una transferencia de la cadena al polímero vinílico y, por lo tanto, a un injerto y un Mw alto. Otras maneras de generar la pre-reticulación en un polímero vinílico es incluir el uso de monómero(s) que portan grupos que pueden reaccionar entre sí durante la síntesis para efectuar la pre-reticulación, por ejemplo metacrilato de glicidilo y ácido acrílico.

Los polímeros vinílicos se derivan de monómeros olefinicamente insaturados, polimerizables en los radicales libres (en esta memoria se utilizan como la definición de monómeros vinílicos) y pueden contener unidades polimerizadas de una amplia gama de tales monómeros vinílicos, especialmente aquellos comúnmente utilizados para producir aglutinantes para la industria de revestimientos.

Ejemplos de monómeros vinílicos que se pueden utilizar para formar el o los polímeros vinílicos incluyen, pero no se limitan a 1,3-butadieno, isopreno, estireno, α -metil-estireno, divinilbenceno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, haluros vinílicos tales como cloruro de vinilo, haluros de vinilideno tales como cloruro de vinilideno, ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo, y ésteres vinílicos de ácido versático tales como VeoVa 9 y VeoVa 10 (VeoVa es una marca registrada de Shell), compuestos vinílicos heterocíclicos, ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos mono-olefinicamente insaturados (tales como maleato de di-n-butilo y fumarato de di-n-butilo) y, en particular, ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico de fórmula



en donde R¹ es H o metilo y R² es alquilo o cicloalquilo, opcionalmente sustituido, de 1 a 20 átomos de carbono (más preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono) ejemplos de los cuales son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de n-propilo, metacrilato de n-propilo y (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo y sus análogos modificados tales como Tone M-100 (Tone es una marca registrada de Union Carbide Corporation).

También pueden utilizarse ácidos monocarboxílicos, sulfónicos y/o dicarboxílicos olefinicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de β -carboxi-etilo, ácido fumárico y ácido itacónico, y monómeros tales como (met)acrilamida y (met)acrilato de metoxi poli(óxido de etileno).

El monómero vinílico puede contener opcionalmente grupos funcionales para contribuir en la reticulación del o de los polímeros vinílicos en el revestimiento. Ejemplos de grupos de este tipo incluyen maleico, epoxi, fumárico, acetoacetoxi, β -dicetona, ácido graso insaturado, acriloloilo, metacriloloilo, estirénico, grupos (met)alilo, grupos mercapto, grupos ceto o aldehído (tales como metilvinilcetona, diacetona y (met)acroleína).

Particularmente preferidos son polímero(s) de vinilo preparados a partir de un sistema monómero que comprende al menos 40% en peso de uno o más monómeros de la fórmula CH₂=CR¹COOR² definidos anteriormente. Polímero(s) vinílico(s) preferido(s) se definen en esta memoria como polímero(s) acrílico(s). Más preferiblemente, el sistema monómero contiene al menos 50% en peso de este tipo de monómeros, y particularmente al menos 60% en peso. Los otros monómeros en tales polímero(s) acrílico(s) (si se utilizan) pueden incluir uno o más de los otros monómeros vinílicos mencionados anteriormente, y/o pueden incluir otros diferentes a tales otros monómeros. Monómeros particularmente preferidos incluyen acrilato de butilo (todos los isómeros), metacrilato de butilo (todos los isómeros), metacrilato de metilo, metacrilato de etil-hexilo, ésteres de ácido (met)acrílico, acrilonitrilo, acetato de vinilo y estireno.

Si el o los polímeros dispersados son un polímero vinílico, el polímero vinílico dispersado puede comprender, en algunas realizaciones, al menos 15% en peso, más preferiblemente al menos 40% en peso y lo más preferiblemente al menos 60% en peso de acetato de vinilo polimerizado. Si el polímero vinílico dispersado comprende al menos 50% en peso de acetato de vinilo polimerizado, entonces preferiblemente el polímero vinílico dispersado comprende también 10-49% en peso de cualquiera de acrilato de n-butilo o un éster vinílico ramificado, por ejemplo Veova 10.

En una realización preferida, el polímero vinílico dispersado comprende:

- I. 15 a 60% en peso de estireno y/o α -metilestireno;
 II. 15 a 80% en peso de uno o más de metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, (met)acrilato de ciclohexilo y metacrilato de n -butilo;
 III. 0 a 5% en peso, más preferiblemente 0 a 3,5% en peso de monómero(s) vinílico(s) que contienen un o unos grupos ácido carboxílico;
 IV. 0 a 10% en peso, más preferiblemente 0 a 5% en peso de monómero(s) vinílico(s) que contienen un o unos grupos dispersantes en agua no iónicos;
 V. 5 a 40% en peso de monómero(s) vinílico(s) distintos de I a IV, VI y VII;
 VI. 0 a 5% en peso de monómero(s) vinílico(s) que contienen grupos promotores de la adherencia en húmedo o reticulantes (excluyendo cualquiera dentro del alcance de III y VII); y
 VII. 0 a 8% en peso, más preferiblemente 0 a 4% en peso, y lo más preferiblemente 0,5 a 3% en peso de un monómero vinílico polietilénicamente insaturado,
 en donde I) + II) suman al menos 50% en peso y I + II + III + IV + V + VI + VII suman 100%.

El o los polímeros dispersados se pueden preparar mediante cualquier técnica conocida. Técnicas de preparación incluyen particularmente la dispersión de una disolución de polímero o polímero preconformado en agua o, si el o los polímeros dispersados son un polímero vinílico, sintetizando directamente el polímero vinílico en agua (por ejemplo mediante polimerización en emulsión, polimerización en micro-suspensión o polimerización en mini-emulsión). Métodos para preparar polímero(s) dispersado(s) acuoso(s) se revisan en Journal of Coating Technology, volumen 66, número 839, páginas 89-105 (1995) y estos métodos se incluyen en esta memoria como referencia. Preferiblemente, el o los polímeros vinílicos dispersados se preparan mediante la polimerización en emulsión de monómeros olefinicamente insaturados polimerizables en los radicales libres (Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers, P. Lovell, M.S. El-Aasser, John Wiley, 1997). Cualquier variante publicada del proceso de polimerización en emulsión puede utilizarse para preparar el o los polímeros dispersados, incluyendo el uso de técnicas de polimerización en emulsión sembrada para controlar el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula, especialmente cuando se trabaja en el intervalo de tamaños de partícula de 300-700 nm cuando la técnica de sembrado es útil para dar un buen control del tamaño de partícula. Otras técnicas útiles son la denominada técnica de polimerización secuencial y la técnica de alimentación de energía (capítulo 23 en "Emulsion Polymers and Emulsion Polymerisation" D R Basset y AE Hamielec, ACS Symposium Series N° 165, 1981).

Preferiblemente, el o los polímeros dispersados son estables a coloides y también es deseable que la estabilidad coloidal se mantenga durante el mayor tiempo posible en el proceso de secado, ya que la pérdida temprana de la estabilidad del coloide puede traer un final prematuro para el tiempo abierto. Puesto que la composición de revestimiento final puede a menudo contener co-disolventes y especies iónicas disueltas (p. ej., de la disolución del pigmento y de la presencia de agentes neutralizantes), es deseable que la estabilidad del coloide del o de los polímeros dispersados sea adecuada para resistir cualesquiera influencias desestabilizadoras de estos componentes. La estabilidad del coloide puede conseguirse por la adición de tensioactivos no iónicos convencionales, opcionalmente con la adición de tensioactivos aniónicos en cualquier etapa durante la preparación de la composición acuosa de la invención. Se prefieren tensioactivos fuertemente adsorbentes, capaces de proporcionar estabilidad estérica. Niveles más altos de estabilidad del coloide pueden obtenerse mediante grupos estabilizantes hidrofílicos que se unen químicamente o se unen parcialmente tales como grupos poli(óxido de etileno) a la superficie de las partículas del o de los polímeros dispersados. Tensioactivos y grupos estabilizantes adecuados se describen en "Non Ionic Surfactants-Physical Chemistry " (MJ Schick, M Dekker Inc. 1987) y " Polymer Colloids" (Buscall, Corner & Stageman, Elsevier Applied Science Publishers 1985).

Grupos estabilizantes hidrofílicos que se unen (injertan) químicamente sobre partículas del o de los polímeros dispersados se pueden lograr mediante el uso de un comonómero, iniciador de la polimerización y/o agente de transferencia de cadena que porta el grupo estabilizante, por ejemplo metacrilato de metoxi(poli(óxido de etileno))₃₀ puede ser introducido como un comonómero en una polimerización en emulsión para dar lugar a partículas de polímero dispersadas estabilizadas con grupos poli(óxido de etileno) unidos en la superficie de las partículas. Otro método de producir un o unos polímeros fuertemente dispersados y estéricamente estabilizados consiste en introducir derivados celulósicos (p. ej. hidroxietil-celulosa) durante una polimerización en emulsión (véase, por ejemplo, DH Craig, Journal of Coatings Technology 61, n° 779, 48, 1989). Grupos estabilizantes hidrofílicos pueden introducirse también en un polímero preconformado antes de que se disperse posteriormente en agua, tal como se describe en el documento EP 0317258, en donde grupos poli(óxido de etileno) se hacen reaccionar en un polímero de poliuretano que se dispersa subsiguientemente en agua y luego se extiende la cadena.

La combinación de oligómero(s) reticulable(s) de poliuretano (y otros oligómeros reticulables o no reticulables, si se utilizan) y polímero(s) dispersado(s) se prepara muy convenientemente mezclando físicamente las dispersiones acuosas correspondientes. Sin embargo, a veces pueden utilizarse otros métodos de preparar la combinación. Uno de estos métodos consiste en preparar el o los oligómeros de poliuretano reticulables en disolución de disolvente

orgánico tal como se comentó previamente, y dispersar esta disolución directamente en un o unos polímeros dispersados acuosos. Alternativamente, el disolvente orgánico se puede separar de la disolución de oligómero(s) de poliuretano reticulables, y el o los oligómeros de poliuretano se dispersan directamente en un o unos polímeros dispersados acuosos. El polímero dispersado también se puede añadir a una disolución de disolvente orgánico del o de los oligómeros de poliuretano. Otro método consiste en introducir el o los oligómeros de poliuretano reticulables en una reacción de polimerización acuosa en los radicales libres que produce el o los polímeros dispersados. Una introducción de este tipo de oligómero(s) de poliuretano puede ser al comienzo de la polimerización acuosa en los radicales libres y/o durante la polimerización acuosa en los radicales libres. (También, tal como se mencionó anteriormente, un polímero dispersado puede a veces ser formado in-situ a partir de la síntesis de un oligómero de poliuretano como una fracción de polímero de muy alto peso molecular que resulta de la síntesis de uretano).

El o los oligómeros de poliuretano reticulables también se pueden diluir con diluyente reactivo (por ejemplo monómeros vinílicos) en cualquier fase de su preparación y luego dispersar en agua que contiene opcionalmente un o unos polímeros dispersados, seguido de la polimerización del diluyente reactivo en presencia del o de los oligómeros de poliuretano y el o los polímeros dispersados opcionales. Opcionalmente, dependiendo de la naturaleza del diluyente reactivo, puede ser necesaria ninguna polimerización adicional del diluyente reactivo antes del uso en un revestimiento.

Alternativamente, el o los oligómeros reticulables de poliuretano y el o los polímeros dispersados pueden combinarse por preparación de una forma de polvo seco redispersable del o de los polímeros dispersados y luego dispersar el polvo seco redispersable directamente en una dispersión acuosa del o de los oligómeros de poliuretano reticulables. Métodos para preparar polvos secos redispersables a partir de emulsiones de polímero se describen, por ejemplo, en los documentos US 5.962.554, DE 3323804y EP 0398576.

En una realización de la invención, el o los oligómeros reticulables de poliuretano y el o los polímeros dispersados son compatibles en la composición acuosa de secado. Preferiblemente, el o los oligómeros reticulables de poliuretano y el o los polímeros dispersados dan películas transparentes tras la formación de la película después del revestimiento de la composición acuosa sobre un sustrato.

Preferiblemente, las relaciones en peso de material sólido de oligómero(s) de poliuretano reticulables (y otros oligómeros reticulables o no reticulables, si se utilizan) a polímero(s) dispersados están en el intervalo de 100:0 a 10:90, más preferiblemente en el intervalo de 90:10 a 20:80, aún más preferiblemente en el intervalo de 75:25 a 25:75, y especialmente en el intervalo de 65:35 a 35:65.

Las composiciones de revestimiento acuosas de la invención son particularmente útiles cuando en la forma de las formulaciones de revestimiento final (es decir, la composición destinada a la aplicación a un sustrato sin ningún tratamiento adicional o adiciones a la misma) tales como composiciones de revestimiento protectoras o decorativas (por ejemplo pintura, laca o barniz) en donde una composición preparada inicialmente puede diluirse adicionalmente con agua y/o disolventes orgánicos y/o combinarse con ingredientes adicionales, o puede estar en forma más concentrada por evaporación opcional de agua y/o componentes orgánicos del medio líquido de una composición inicialmente preparada. La composición de la invención puede contener un co-disolvente o una mezcla de co-disolventes. Más preferiblemente, la composición de la invención puede contener co-disolvente o una mezcla de co-disolventes en una concentración $\leq 18\%$, más preferiblemente $\leq 10\%$, especialmente $\leq 5\%$, lo más preferiblemente $\leq 3\%$ y lo más especialmente 0% en peso basado en el composición de la invención.

Preferiblemente, la tasa de evaporación del co-disolvente es $\leq 0,6$, más preferiblemente $\leq 0,15$, lo más preferiblemente $\leq 0,08$ y especialmente ≤ 0.035 . Los valores para tasas de evaporación fueron publicados por Texaco Chemical Company en un boletín Solvent Data: Solvent Properties (1990), (Los valores dados son en relación con la tasa de evaporación (ER) que se define como 1,00). La determinación de las tasas de evaporación de disolventes que no se enumeran en el boletín de Texaco es como se describe en la norma ASTM D3539.

En una realización especial, la cantidad de co-disolvente(s) utilizada en la composición de la invención está preferiblemente ligada al Mw del o de los oligómeros de poliuretano reticulables en la composición. Para oligómero(s) de poliuretano reticulable(s) con un Mw en el intervalo de 1.000 a 40.000 Dalton, la cantidad de co-disolvente es preferiblemente de 0 a 15% en peso, basado en el peso de la composición, más preferiblemente 0 a 10% en peso. Para oligómero(s) de poliuretano reticulables con un Mw en el intervalo de > 40.000 a 80.000 Dalton, las cifras correspondientes para la cantidad preferida de co-disolvente son 0 a 25% en peso, más preferiblemente 5 a 20% en peso.

Además, hay también una relación preferida entre la cantidad de co-disolvente utilizado y la cantidad de sólidos de polímero de aglutinante (oligómero más polímero dispersado), es decir, la cantidad de co-disolvente es preferiblemente $\leq 50\%$ en peso basado en el peso de los sólidos de polímero aglutinante en la composición, más preferiblemente $\leq 35\%$ en peso, más preferiblemente $\leq 20\%$ en peso, más preferiblemente $\leq 10\%$ en peso, y de manera especialmente preferida de 0% en peso.

Una ventaja de la presente invención es que (si se utiliza) un co-disolvente puede, y se requiere a menudo por razones ambientales y de seguridad, estar presente a muy bajas concentraciones debido a la naturaleza plastificante del o de los oligómeros de poliuretano reticulables. Preferiblemente, la relación co-disolvente a agua es inferior a 1,0, más preferiblemente inferior a 0,5, más preferiblemente inferior a 0,3 y especialmente inferior a 0,15. El o los co-disolventes pueden añadirse todos en la etapa de formulación final. Alternativamente algunos o todos los co-disolventes en la formulación final pueden ser el co-disolvente utilizado en la preparación del oligómero de poliuretano reticulable. Una consideración importante cuando se elige un co-disolvente es si el co-disolvente es o no compatible con el o los oligómeros de poliuretano reticulables y/o el o los polímeros dispersados y el efecto de cualquier fracción de co-disolvente (y el reparto del co-disolvente en la fase del oligómero (acuosa) frente a las partículas de polímero dispersadas es preferiblemente $> 1/1$, más preferiblemente $> 2/1$ y lo más preferiblemente $> 3/1$). Si el co-disolvente es más compatible con el polímero dispersado, hinchará al polímero dispersado, aumentando así la viscosidad global. Preferiblemente, cualquier co-disolvente presente en la composición acuosa de la invención es más compatible con el o los oligómeros de poliuretano, entonces con el o los polímeros dispersados, de modo que el o los polímeros dispersados experimenta poco o ningún hinchamiento por parte del co-disolvente. La selección del co-disolvente está determinada a menudo por experimentación y/o por el uso de un concepto de parámetro de solubilidad, es decir, maximizando la diferencia en el parámetro de solubilidad del o de los polímeros dispersados y el disolvente conduce a una minimización de la absorción de co-disolvente mediante el o los polímeros dispersados. Los parámetros de solubilidad de una gama de disolventes y un método de contribución de grupos para evaluar los parámetros de solubilidad de los polímeros se dan por E A Grulke en "Polymer Handbook" (John Wiley páginas 519-559, 1989) y por D W Van Krevelen y P J Hoftyzer en "Properties of Polymer Correlations With Chemical Structure" (Elsevier, Nueva York, 1972 capítulos 6 y 8). La absorción de co-disolvente del o de los polímeros dispersados también puede ser disminuida por el aumento de su T_g , de manera que el o los polímeros dispersados están en la región vítrea a temperatura ambiente, o por pre-reticulación del o de los polímeros dispersados tal como se describe anteriormente. Otras formas de introducir una pre-reticulación en polímero o polímeros dispersados son conocidas en la técnica, por ejemplo el documento US 5169895 describe la preparación de dispersiones acuosas de poliuretano pre-reticulado mediante uso de isocianatos trifuncionales en la síntesis.

Un problema conocido con muchas composiciones de revestimiento auto-oxidables es que los revestimientos resultantes tienen una tendencia a amarillear, en particular cuando los grupos auto-oxidables se derivan de ácidos grasos poliinsaturados tales como, por ejemplo, ácido graso de aceite de tung, ácido linoléico, ácido eleostearico, ácido araquidónico, ácido clupanadónico, y ácidos grasos obtenibles a partir de aceite de ricino deshidratado. Esto puede ser inaceptable dependiendo del color deseado del revestimiento resultante. Preferiblemente, la composición acuosa tiene un valor de amarilleamiento inicial de menos de 10, más preferiblemente menos de 7 y lo más preferiblemente menos de 4, medido como se describe en esta memoria. Preferiblemente, la composición acuosa tiene un aumento de amarilleamiento en la oscuridad de menos de 7, más preferiblemente menos de 5, lo más preferiblemente menos de 3 y preferiblemente la composición acuosa tiene un aumento de amarilleamiento a la luz del día de preferiblemente menos de 4, preferiblemente menos de 3 y lo más preferiblemente menos de 2 tal como se mide por el método de ensayo descrito en esta memoria. Además, el amarilleamiento absoluto (es decir, amarilleamiento al inicio más amarilleamiento debido al envejecimiento) de la composición acuosa es preferiblemente menor que 12, más preferiblemente menor que 10, aún más preferiblemente menor que 8, y lo más preferiblemente menor que 6.

En una realización adicional de la presente invención, se proporciona una composición de revestimiento acuosa tal como se define en esta memoria, que comprende:

- i) 3 a 26% de un o unos oligómeros reticulables en peso de la composición, de los cuales al menos 52% en peso es un o unos oligómeros de poliuretano reticulables, dispersables en agua;
- ii) 0 a 6,5% de un o unos oligómeros no reticulables en peso de la composición;
- iii) 10 a 56% de polímero(s) dispersado(s) en peso de la composición;
- iv) 0 a 15% de co-disolvente en peso de la composición;
- v) 5 a 65% de agua en peso de la composición;

en donde $i) + ii) + iii) + iv) + v) = 100\%$.

En otra realización de la presente invención, se proporciona una composición de revestimiento acuosa como se define en esta memoria, que comprende:

i) 15 a 40% de un o unos oligómeros reticulables en peso de oligómero(s) reticulable(s), oligómero(s) no reticulable(s) y polímero(s) dispersado(s), de los cuales al menos 52% en peso es un o unos oligómeros de poliuretano reticulable(s) dispersables en agua;

5 ii) 0 a 10% de un o unos oligómero(s) no reticulables en peso de oligómero(s) reticulable(s), oligómero(s) no reticulable(s) y polímero(s) dispersado(s);

iii) 50 a 85% de polímero(s) dispersado(s) en peso de oligómero(s) reticulable(s), oligómero(s) no reticulable(s) y polímero(s) dispersado(s);

en donde i) + ii) + iii) = 100%.

10 La composición de revestimiento acuosa de la invención se puede aplicar a una diversidad de sustratos, incluyendo madera, cartón, metales, piedra, hormigón, vidrio, tela, cuero, papel, plásticos, espuma y similares, por cualquier método convencional, incluyendo aplicación con brocha, inmersión, revestimiento por flujo, pulverización, y similares. Son, sin embargo, particularmente útiles para proporcionar revestimientos sobre sustratos de madera y cartón. El medio de soporte acuoso se elimina por secado natural o secado acelerado (aplicando calor) para formar un revestimiento.

15 Por consiguiente, en una realización adicional de la invención, se proporciona un revestimiento obtenible a partir de una composición de revestimiento acuosa de la presente invención.

La composición de revestimiento acuosa de la invención puede contener otros ingredientes convencionales, algunos de los cuales han sido mencionados anteriormente; ejemplos incluyen pigmentos, colorantes, emulsionantes, tensioactivos, plastificantes, espesantes, estabilizadores térmicos, agentes de igualación, agentes anti-craterización, 20 cargas, inhibidores de la sedimentación, absorbentes de UV, antioxidantes, dispersantes, agentes de flujo, promotores de la adherencia, antiespumantes, co-disolventes, agentes humectantes y similares, introducidos en cualquier etapa del proceso de producción o posteriormente. Es posible incluir una cantidad de óxido de antimonio en las dispersiones para potenciar las propiedades retardantes del fuego. Opcionalmente, a la composición acuosa de la invención se pueden añadir agente o agentes de reticulación externos para ayudar a la reticulación durante y 25 después del secado. Ejemplos de grupos funcionales reactivos que pueden ser utilizados para el o los agentes de reticulación externos incluyen, pero no se limitan a grupos funcionales hidroxilo que reaccionan con isocianato (opcionalmente bloqueado), melamina, o grupos funcionales glicourilo; grupos funcionales ceto, aldehído y/o acetoacetoxi-carbonilo que reaccionan con grupos funcionales amina o hidrazina; grupos funcionales carboxilo que reaccionan con aziridina, epoxi o carbodiimida; grupos funcionales silano que reaccionan con grupos funcionales silano; grupos funcionales epoxi que reaccionan con grupos amina o mercaptano así como grupos funcionales carboxilo sometidos a reticulación por iones de metales (tal como zinc).

En particular, las composiciones acuosas de revestimiento de la invención, si son auto-oxidables, incluyen ventajosamente una o unas sales secantes. Las sales secantes son bien conocidas en la técnica para mejorar 35 adicionalmente el curado en sustancias formadoras de película insaturadas. En términos generales, sales secantes son jabones metálicos, es decir, sales de metales y ácidos carboxílicos de cadena larga. Se cree que los iones metálicos efectúan la acción de curado en el revestimiento de película y los componentes de ácido graso confieren compatibilidad en el medio de revestimiento. Ejemplos de metales secantes son cobalto, manganeso, zirconio, plomo, neodimio, lantano y calcio. El nivel de sal o sales secantes en la composición es típicamente la que proporciona una cantidad de metal(es) en el intervalo de 0,01 a 0,5% en peso, basado en el peso del o de los 40 oligómeros de poliuretano autooxidables y/o polímero o polímeros dispersados auto-oxidables.

Las sales secantes se suministran convencionalmente en forma de disoluciones en alcohol blanco para su uso en sistemas alquídicos portados por disolvente. Pueden, sin embargo, utilizarse bastante satisfactoriamente en composiciones acuosas de revestimiento, ya que normalmente pueden ser dispersadas en este tipo de sistemas bastante fácilmente. La o las sales secantes se pueden incorporar en la composición acuosa de revestimiento en 45 cualquier fase conveniente. Por ejemplo la o las sales secantes se pueden añadir antes de la dispersión en agua. Aceleradores secantes pueden añadirse a las sales secantes. Aceleradores secantes adecuados incluyen 2,2'-bipiridilo y 1,10-fenantroлина.

Si se desea, la dispersión acuosa de la invención se puede utilizar en combinación con otras dispersiones o disoluciones de polímeros que no están de acuerdo con la invención.

50 Las Figuras 1 a 4 ilustran el perfil de secado de una composición de acuerdo con la presente invención [Ejemplo 9], en donde la viscosidad en equilibrio se mide a medida que aumenta el contenido de sólidos.

La Figura 1 muestra el perfil de secado medido utilizando una velocidad de cizallamiento de $0,0997 \text{ s}^{-1}$.

La Figura 2 muestra el perfil de secado medido utilizando una velocidad de cizallamiento de $0,990 \text{ s}^{-1}$.

La Figura 3 muestra el perfil de secado medido utilizando una velocidad de cizallamiento de $9,97 \text{ s}^{-1}$.
 La Figura 4 muestra el perfil de secado medido utilizando una velocidad de cizallamiento de $78,6 \text{ s}^{-1}$.

5 La presente invención se ilustra ahora por referencia a los siguientes ejemplos. A menos que se especifique lo contrario, todas las partes, porcentajes y relaciones están en una base en peso. El término "funcionando" significa que el ejemplo es de acuerdo con la invención. La expresión "no funcionando" significa que no es de acuerdo con la invención (es decir comparativo).

Métodos de ensayo:

10 Para someter a ensayo el tiempo abierto y el tiempo de borde húmedo de las composiciones acuosas preparadas tal como se describe en los ejemplos que figuran más adelante, la composición acuosa se aplicó utilizando una varilla de alambre a una gráfica de prueba (18x24cm, forma 8B - display, disponible de Leneta Company) en un espesor de película húmeda de $120 \mu\text{m}$. Las pruebas de tiempo abierto y tiempo de borde húmedo se realizaron a intervalos de tiempo bastante regulares de acuerdo con los tiempos final esperados aproximado en cada caso (siendo determinado aproximadamente a partir de una operación de prueba), disminuyendo los intervalos entre las mediciones hacia el final de la operación. Las mediciones se llevaron a cabo a niveles de humedad relativa de $50 \pm 5\%$, temperaturas de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y un flujo de aire $\leq 0,1 \text{ m/s}$.

Tiempo abierto:

20 El tiempo abierto se determinó aplicando con brocha a intervalos de tiempo regulares (tal como se mencionó anteriormente) una zona virgen de 75 cm^2 de la tabla recubierta (Monoblock nº 12, cerdas puras/poliéster 5408-12) que lleva algo más de la composición con una presión de la brocha de 100-150 g durante 30 segundos. En este tiempo la brocha fue movida en un conjunto que comprende 5 veces en la dirección de la anchura del sustrato y 5 veces en la dirección de la longitud del sustrato antes de evaluar visualmente el revestimiento. Una vez que la composición llevada en la brocha ya no formaba una capa homogénea con el revestimiento sobre el sustrato se consideró que había terminado el tiempo abierto.

Tiempo de borde húmedo:

25 El tiempo de borde húmedo se determinó aplicando con brocha a intervalos de tiempo regulares (tal como se mencionó anteriormente) una zona virgen de 25 cm^2 de la tabla recubierta (Monoblock nº 12, cerdas puras/poliéster 5408-12) que lleva algo más de la composición con una presión de la brocha de 100-150 g durante 30 segundos. En este tiempo la brocha fue movida en un conjunto que comprende 5 veces en la dirección de la anchura del sustrato y 5 veces en la dirección de la longitud del sustrato antes de evaluar visualmente el revestimiento. Una vez que la composición llevada en la brocha ya no formaba una capa homogénea con el revestimiento sobre el sustrato se consideró que había terminado el tiempo de borde húmedo.

Tiempo de secado:

35 Para someter a ensayo las fases de secado libre de polvo, libre de pegajosidad y duro mediante presión del pulgar de las composiciones acuosas preparadas en los Ejemplos tal como se describe más adelante, la composición acuosa se aplicó a una placa de vidrio a un espesor de película húmeda de $80 \mu\text{m}$. Se realizaron test de tiempo de secado a intervalos de tiempo regulares a niveles de humedad relativa de $50 \pm 5\%$, temperaturas de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y un flujo de aire $\leq 0,1 \text{ m/s}$.

Tiempo libre de polvo:

40 El tiempo libre de polvo se determinó dejando caer un trozo de algodón (aproximadamente de 1 cm^3 , es decir 0,1 g) sobre la película de secado desde una distancia de 25 cm. Si el trozo de algodón podía ser soplado inmediatamente del sustrato por una persona sin dejar algodón o marcas en o sobre la película, la película se considera que es libre de polvo.

Tiempo libre de pegajosidad:

45 El tiempo libre de pegajosidad se determinó colocando un trozo de algodón (aproximadamente 1 cm^3 , 0,1 g) sobre la película secante y colocando una placa de metal (con un diámetro de 2 cm) y luego un peso de 1 kg sobre el trozo

de algodón (durante 10 segundos). Si el trozo de algodón podía ser retirado del sustrato a mano sin dejar algodón o marcas en o sobre la película, la película se considera libre de pegajosidad.

Tiempo duro mediante presión del pulgar:

- 5 El tiempo duro mediante presión del pulgar se determinó colocando la placa de vidrio recubierta en una balanza y un pulgar presionó sobre el sustrato con una presión de 7 kg. A continuación, el pulgar se giró 90° bajo esta presión. Si la película no se dañaba, el revestimiento se secó hasta el nivel del sustrato y se consideró que era duro mediante presión del pulgar.

Capacidad de lijado

- 10 La capacidad de lijado corresponde a la dureza de un revestimiento en el momento en el que un revestimiento puede ser lijado apropiadamente. La composición preparada en los Ejemplos descritos más adelante se aplicó a un trozo de madera a un espesor de película húmeda de 120 µm. El revestimiento se sometió a abrasión a mano con papel de lija (delicadeza del grano P150) a intervalos de tiempo regulares a niveles de humedad relativa de 50 +/- 5%, temperaturas de 23 +/- 2°C y un flujo de aire ≤ 0,1 m/s. Cuando no hubo una obstrucción significativa (o el revestimiento comenzó a pulverizarse) el revestimiento fue considerado lijable.

15 Resistencia al agua:

Las composiciones preparadas en los ejemplos que figuran más adelante fueron coladas en tablas de ensayo de Leneta Form 2C con un espesor de película de 120 µm. Las películas se secaron a temperatura ambiente durante 4 horas y a 50°C durante 16 horas. Después de que se enfriaron a temperatura ambiente, las películas se ensayaron para determinar la resistencia al agua.

- 20 Unas pocas gotas de agua se colocaron sobre las películas y se cubrieron con un vidrio de reloj. El agua se retiró después de 16 horas a temperatura ambiente y el daño al revestimiento se evaluó inmediatamente y después de cuatro horas de recuperación. 0 significa que el revestimiento se disuelve, 5 significa que el revestimiento no se ve afectado en absoluto.

Resistencia a los detergentes:

- 25 Las composiciones preparadas en los ejemplos que figuran más adelante fueron coladas en tablas de ensayo Leneta Form 2C con un espesor de película de 120 m. Las películas se secaron a temperatura ambiente durante 4 horas y a 50°C durante 16 horas. Después de que se enfriaron a temperatura ambiente, las películas se ensayaron para determinar la resistencia al agua.

- 30 Unas pocas gotas de detergente se colocaron sobre las películas y se cubrieron con un vidrio de reloj. El detergente se retiró después de 16 horas a temperatura ambiente y el daño al revestimiento se evaluó inmediatamente y después de cuatro horas de recuperación. 0 significa que el revestimiento se disuelve, 5 significa que el revestimiento no se ve afectado en absoluto.

Viscosidad:

- 35 Todas las mediciones de la viscosidad se realizaron en un reómetro Bohlin VOR o un reómetro TA Instruments AR1000N, utilizando la geometría copa y husillo (C14), cono y placa (CP 5/30) y/o placa y placa (PP15), dependiendo de la viscosidad de la muestra a medir.

Viscosidad de la disolución

- 40 Para las mediciones de la viscosidad de la solución (tanto a 50 ± 2°C como a 23 ± 2°C), se utilizó la geometría de cono y placa (CP 5/30) y las mediciones se realizaron a una velocidad de cizallamiento de 92,5 s⁻¹. Si las disoluciones de oligómero eran demasiado bajas en viscosidad para permanecer entre el cono y la placa, se utilizó la geometría C14 de copa y husillo y las mediciones de viscosidad se realizaron a una velocidad de cizallamiento de 91,9 s⁻¹. Para ambas geometrías, el hueco entre el Cono y la Placa (o entre la Copa y el Husillo) se ajustó a 0,1 mm, antes de cada medición. Las viscosidades en disolución de los oligómeros se midieron utilizando los sistemas disolventes y las condiciones según se definen en esta memoria en las declaraciones de invención:

1. La disolución de sólidos al 80%: el oligómero se diluyó (si es necesario) con el disolvente apropiado a una disolución de sólidos al 80% (en NMP, BG o una mezcla de NMP y BG en cualquier relación) que se homogeneizó por agitación de la disolución durante 15 minutos a $50 \pm 2^\circ\text{C}$.
- 5 2. La disolución de sólidos al 70%: El oligómero se diluyó con el disolvente apropiado (o mezcla de disolventes) para dar lugar a una disolución de sólidos al 70% (ya sea en NMP/agua/DMEA o en BG/agua/DMEA, o en (una mezcla de NMP y BG en cualquier relación)/agua/DMEA; en ambas mezclas de disolventes los disolventes deberían estar presentes en una relación en peso de 20/7/3, respectivamente) que se homogeneizó agitando la disolución durante 15 minutos a 50°C . La disolución resultante se enfrió posteriormente antes de la medición de la viscosidad a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.
- 10 Una muestra de disolución de oligómero fue colocada en la geometría de medición apropiada (Cono y Placa CP 5/30 o geometría Copa y Husillo C14). La viscosidad de la disolución del oligómero se midió a una temperatura de $50 \pm 2^\circ\text{C}$ para la disolución de sólidos con oligómero al 80%, y a temperatura ambiente para la disolución de sólidos con oligómero al 70%. Se utilizó una unidad de calentamiento/enfriamiento en la geometría de medición para controlar las temperaturas.

15 Viscosidad de equilibrio

- Las mediciones de la viscosidad de equilibrio se realizaron con la geometría de placa y placa, con una parte superior de la placa de 15 mm (P15) y una parte inferior de la placa de 30 mm (P30). El hueco entre las dos placas se ajustó a 1,0 mm. Todas las composiciones se utilizaron a nivel de sólidos al que se prepararon y no se diluyeron a niveles menores de sólidos.
- 20 Etapa 1: Tres tablas de prueba fueron provistas de revestimientos con un espesor de película idéntico. Los revestimientos se aplicaron con una varilla de alambre de 120 μm y el espesor real de película (y su uniformidad) se verificaron con un calibre de película húmeda, 20-370 μm , de Braive Instruments. Las tablas se secaron en condiciones idénticas en un entorno en donde el flujo de aire era de $< 0,1 \text{ m/s}$.
 - 25 Etapa 2: Se utilizó una tabla de prueba para determinar el aumento de sólidos con el tiempo. El peso de la película se vigiló en el tiempo, comenzando justo después de la aplicación de la película. Después de calcular el contenido de sólidos en cada medición, podía construirse una curva de sólidos-tiempo y se calculó una línea de tendencia para los sólidos de la película como una función del tiempo de secado.
 - 30 Etapa 3: Se utilizaron las otras dos tablas de prueba para determinar la viscosidad de equilibrio en el tiempo: aproximadamente cada 5 minutos una muestra fue raspada de una tabla de prueba (en orden aleatorio) y la viscosidad de esta muestra se midió a 23°C a velocidades de cizallamiento representativas de $0,0997 \text{ s}^{-1}$, $0,990 \text{ s}^{-1}$, $9,97 \text{ s}^{-1}$ y $78,6 \text{ s}^{-1}$. Las mediciones fueron continuadas durante 90 minutos, a menos que el muestreo reproducible de las tablas de prueba no pudiera realizarse adecuadamente dentro de ese período de tiempo (debido a, por ejemplo, el secado de la película para alcanzar el tiempo libre de polvo).
 - 35 Etapa 4: La curva de secado final del revestimiento tal como se muestra en las Figuras 1 a 4 (en que la viscosidad de equilibrio se representa como una función de los sólidos de la película de secado) se podía construir a partir de la curva de sólidos-tiempo (Etapa 2) y los datos de viscosidad de equilibrio (Etapa 3). Si la viscosidad de equilibrio a una velocidad de cizallamiento de $9,97 \text{ s}^{-1}$ es menor que la viscosidad de equilibrio a una velocidad de cizallamiento de $0,99 \text{ s}^{-1}$, que a su vez es menor que la viscosidad de equilibrio a una velocidad de cizallamiento de $0,0997 \text{ s}^{-1}$, la composición puede ser considerada pseudoplástica. Si este fuera el caso, entonces no siempre se midió la
 - 40 viscosidad de equilibrio a $79,6 \text{ s}^{-1}$, ya que inherentemente siempre sería menor que la viscosidad de equilibrio a una velocidad de cizallamiento de $9,97 \text{ s}^{-1}$.

Medición del amarilleamiento de la película:

- El amarilleamiento de un revestimiento reciente y el aumento de amarilleamiento de un revestimiento expuesto a la luz del día o a la oscuridad durante un período de tiempo especificado se determinó utilizando un Colorímetro Tristimulus que consiste en una estación de datos, un medidor de micro-color, una placa de calibración con un valor x, y y z definidos, y una impresora. El equipo fue calibrado para los valores definidos de la placa de calibración y luego se midieron las coordenadas de color L, a y b. Las coordenadas de color definen el brillo y el color en una escala de colores, en donde 'a' es una medida del enrojecimiento (+a) o verdor (-a) y 'b' es una medida del amarilleamiento (+b) o coloración azul (-b), (cuanto más amarillo sea el revestimiento, mayor será el valor 'b'). Las
- 45 coordenadas 'a' y 'b' se aproximan a cero para los colores neutros (blanco, grises y negros). Cuanto más altos sean los valores de 'a' y 'b', más saturado será un color. La luminosidad 'L' se mide en una escala de 0 (blanco) a 100 (negro).

El amarilleamiento a la luz del día se define como el incremento del amarilleamiento (día Δb) del revestimiento durante el almacenamiento a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ a la luz del día durante 28 días. El amarilleamiento en la oscuridad se define

como el aumento en el amarilleamiento (Δb oscuro) del revestimiento durante el almacenamiento a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y en la oscuridad durante 14 días.

Determinación del peso molecular

5 Análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC) para la determinación de los pesos moleculares de los polímeros se realizaron en un Alliance Waters 2690 GPC con dos columnas PL-gel consecutivas (tipo Mixed-C, l/d = 300/7,5 mm) utilizando tetrahidrofurano (THF) como el eluyente a $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ y utilizando un detector del índice de refracción Waters Alliance 2410. Muestras correspondientes a aproximadamente 16 mg de material sólido se disolvieron en 8 cm^3 de THF, y las mezclas se agitaron hasta que las muestras se habían disuelto. Las muestras se dejaron en reposo durante al menos 24 horas para un completo "desenrollamiento", y posteriormente se filtraron (Gelman Acrodisc 13 o 25 mm \varnothing CR PTFE; $0,45 \mu\text{m}$) y se colocaron en la unidad de auto-muestreo de la GPC. Se utilizó un conjunto de patrones de poliestireno (analizados de acuerdo con la norma DIN 55672) para calibrar el GPC.

15 Todas las especies con un peso molecular de menos de 1000 Dalton son ignoradas cuando se calcula el M_w y el PDI para los oligómeros. Cuando se utiliza Dalton en esta solicitud para dar datos de peso molecular, se debe entender que esto no es un peso molecular verdadero, sino un peso molecular medido frente a patrones de poliestireno tal como se describió anteriormente.

Materiales y Abreviaturas utilizadas:

	DEA	= N,N-dietiletanolamina
	Cardura E10	= éster 2,3-epoxipropílico de ácido neodecanoico, disponible de Shell
20	MPEG750	= metoxipolietilenglicol (M_n aproximadamente 750)
	DMPA	= ácido dimetilolpropiónico
	NMP	= N-metilpirrolidona
	TDI	= toluen-diisocianato
25	Dowanol DPM	= dipropilenglicol-monometil-éter
	DAPRO5005	= sal secante disponible de Profiltra
	1,4-CHDM	= 1,4-ciclohexanodimetanol
	Voranol P-400	= polipropilenglicol disponible de DOW Chemical
	A1310	= componente de silano NCO funcional disponible de CK Witco Corporation
	DMBA	= ácido dibutilbutanoico
30	TMPME	= trimetilolpropanomonoil-éter
	TMPDE	= trimetilpropanodialiléter
	IPDI	= diisocianato de isoforona
	TEA	= trietilamina
35	Combi LS	= sal secante disponible de Servo Delden
	Boltom H20	= polímero dendrítico disponible de Perstorp
	LE80 Nouracid	= ácido graso de aceite de linaza disponible de AKZO Nobel
	FastCat 2005	= cloruro de estaño(II) disponible de Elf-Atochem
	MEK	= metil-etil-cetona
40	Atlas 4809	= alcoxilato de alquil-fenol disponible de ATLAS Chemie
	Atpol E5720/20	= etoxilato de alcohol graso disponible de Uniqema
	AP	= persulfato de amonio
	Aerosol OT-75	= dioctilsulfosuccinato de sodio disponible de Cytec
	MMA	= metacrilato de metilo
	n-BA	= acrilato de n-butilo
45	AA	= ácido acrílico
	SLS	= lauril-sulfato de sodio
	Akyposal NAF	= dodecibencenosulfonato de sodio disponible de KAO Chemicals
	Natrosol 250LR	= Hidroxi-etil-celulosa disponible de Hercules
	Akyporox OP-250V	= etoxilato de octil-fenol disponible de KAO Chemicals
50	Surfactante	= éster fosfato de etoxilato de nonil-fenol disponible de KAO Chemicals
	Veova 10	= éster vinílico de ácido versático disponible de Shell
	Desmodur W	= diisocianato de dicitlohexil metano disponible de Bayer
	Priplast 3192	= poliéster-poliol de ácido dimérico disponible de Uniqema
	BMA	= metacrilato de n-butilo
55	t-BHPO	= hidroperóxido de t-butilo
	Fe ^{III} .EDTA	= Ácido etieln-diamina-tetraacético férrico

	IAA	= disolución de ácido isoascórbico
	STY	= estireno
	2-EHA	= acrilato de 2-etilhexilo
	Dynasilan MEMO	= 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano disponible de Degussa
5	HEMA	= metacrilato de hidroxietilo
	TEGDMA	= dimetacrilato de trietilenglicol
	OMKT	= N-octil-mercaptano
	TAPEH	= hexanoato de terc.-amil-peroxi-2-etilo
	Agua	= agua desmineralizada
10	PW602	= dispersión de pigmento de óxido de hierro rojo transparente disponible de Johnson Matthey
	AMP-95	= 2-amino-2-metil-1-propanol (disponible de Intergrated Chemicals BV)
	Delydran 1293	= aditivo antiespumante (disponible de Cognis, al 10% en BG)
	Sufynol 104E	= agente humectante (disponible de Air Products, al 50% en EG)
	NeoCryl BT-24	= polímero en emulsión acrílico (disponible de NeoResins, Avecia bv)

15 Preparación de una mezcla de polioles X1 alquídica

Un matraz de fondo redondo de 2 L, equipado con un agitador y un termómetro, se cargó con DEA; (247,56 g) y NaOMe (2,54 g). La mezcla se calentó a 100°C hasta que el NaOMe se disolvió. A continuación, se añadió aceite de girasol (1248,08 g) dando una mezcla de reacción turbia. Se continuó agitando la mezcla de reacción turbia a 100 hasta 110°C hasta que se obtuvo una mezcla de reacción transparente y se alcanzó una conversión de DEA de al menos 85%, según se determina por titulación de la funcionalidad de amina residual en el producto con HCl acuoso. La mezcla resultante se enfrió a continuación a 70°C antes de añadir H₃PO₄ (1,81 g) y agitar durante 15 minutos. La mezcla de productos (X1) se enfrió a temperatura ambiente y se almacenó bajo nitrógeno. La conversión de DEA fue del 94%.

Preparación de polioles X2 a X6:

25 Los detalles de la composición y los valores de OH se dan en la Tabla 1 que figura más adelante.

Preparación de una mezcla de polioles X2 alquídica

Poliol X2 alquídico se preparó de acuerdo con el mismo procedimiento que el polioliol X1 alquídico, con la diferencia de que el aceite de girasol fue reemplazado por aceite de tung.

Preparación de una mezcla de polioles X3 alquídica

30 El polioliol X3 alquídico se preparó de acuerdo con el mismo procedimiento que la mezcla de polioliol X1 alquídica con una relación DEA/aceite diferente (mol/mol), 1,70 en lugar de 1,60.

Preparación de Polioliol X4

35 Un reactor de 2 L, equipado con un agitador y un termómetro, se cargó con Cardura E10 (1016,5 g), ácido levulínico (483,4g) y dimetilbencilamina (4,5 g) en una atmósfera de nitrógeno. La temperatura se elevó a 140°C y la mezcla se agitó durante 16 horas hasta que se obtuvo un índice de acidez de 1,2. El producto se enfrió a temperatura ambiente y se almacenó bajo nitrógeno. El índice de OH resultante fue de 167,5 mg de KOH/g.

Preparación de un aducto X5 poli-alcoxilado

40 Un matraz de 2 L de 3 bocas, de fondo redondo, equipado con agitador, se cargó con metoxipoli-2-etilenglicol (MPEG750; 1323,53 g) y anhídrido succínico (176,47 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó a 120°C, y se agitó a esta temperatura hasta que hubo reaccionado todo el anhídrido, tal como se juzgó por el espectro infrarrojo de la mezcla de reacción (los grupos anhídrido muestran típicamente dos absorciones a 1785 cm⁻¹ y 1865 cm⁻¹, que desaparecieron y fueron reemplazados por una nueva absorción de carbonilo de éster a 1740 cm⁻¹). El producto líquido transparente se enfrió a 50°C y se recogió. El producto solidificó cuando se dejó en reposo a temperatura ambiente. El índice de acidez resultante fue de 68,7 mg de KOH/g y el índice de OH resultante fue de 100,0 mg de KOH/g.

Preparación de una mezcla de polioles X6 alquídica

Un matraz con reactor de 2 L de 5 bocas, equipado con un agitador, un termómetro y un condensador provisto de una trampa de condensado Dean-Stark, se cargó con pentaeritritol (218,10 g), ácido levulínico (118,4 g), Prifac 8961-0 (841,50 g) y Fastcat 2005 (0,50 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó a 210°C durante aproximadamente 6 horas, hasta que se obtuvo un índice de acidez de menos de 1 mg KOH/g. El producto se enfrió a temperatura ambiente y se almacenó bajo nitrógeno.

Tabla 1

Composición (g)	X1	X2	X3
DEA	247,56	939,39	287,3
NaOMe	2,54	,,3	3,54
aceite de tung	-	4739,88	-
Aceite de girasol	1248,08	-	1406,6
H ₃ PO ₄	1,81	6,60	2,53
Índice de OH (mg de KOH/g)	264	264	270,5
Conversión de DEA	94%	92%	91%

Preparación de oligómero de uretano A1 auto-reticulable (auto-oxidable), y su dispersión DA1

Un matraz de 1 L de 3 bocas, de fondo redondo, equipado con un agitador y un termómetro, se cargó con DMPA (19,36 g), NMP (92,5 g), 1,4-CHDM (8,97 g), MPEG750 (18,87 g) y la mezcla de polioliol X1 alquídica (260,43 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agitó hasta que se obtuvo una disolución transparente. A una temperatura máxima de 25°C se alimentó TDI (99,89 g) a esta mezcla de reacción sin exceder una temperatura del reactor de 50°C. Después de haberse completa la alimentación de TDI, la mezcla de reacción se calentó a 80°C y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. A continuación, el oligómero de uretano alquídico libre de NCO resultante se enfrió a aproximadamente 70°C, y se diluyó con Dowanol DPM (51,38 g). Posteriormente se añadió DMEA (10,27 g) seguido de la sal secante DAPR05005 (5,84 g) y la mezcla se agitó durante 15 minutos. Después se añadió agua (155,43 g) y la temperatura se bajó a 55-60°C. La pre-dispersión resultante se agitó durante 15 minutos adicionales.

Parte de la pre-dispersión resultante (600 g), a 55 hasta 60°C, se dispersó en agua (752,88 g; 45-50°C), durante 60 minutos y bajo una atmósfera de nitrógeno. Mientras que la pre-dispersión está siendo dispersada, la temperatura de la fase acuosa fue de 45 a 50°C. Después de completarse la adición, la dispersión final se agitó durante 15 minutos adicionales, se enfrió a 23°C, se filtró sobre un tamiz de malla 200 y se almacenó bajo nitrógeno. La dispersión DA1 tenía un contenido de sólidos de 25% en peso y un pH de 6,9.

La viscosidad de la disolución de una disolución al 80% de sólidos de A1 en NMP (50°C, velocidad de cizallamiento 92,5 s⁻¹) es 10,9 Pa.s.

La viscosidad de la solución de una solución al 70% de sólidos de A1 en NMP / H₂O / DMEA (20/7/3) (23°C, velocidad de cizallamiento 92,5 s⁻¹) es 6,6 Pa.s. El análisis por GPC de A1: Mw = 4.917; PDI = 1,94

Preparación de oligómero de uretano A2 auto-reticulable (base de Schiff), y su dispersión DA2 (no de acuerdo con la invención)

Un matraz de 1 L de 3 bocas, de fondo redondo, equipado con un agitador y un termómetro, se cargó con DMPA (26,40 g), NMP (120,00 g), Voranol P-400 (198,01 g) y MPEG750 (22,22 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agitó hasta que se obtuvo una disolución transparente. La mezcla de polioliol se alimentó a TDI (233,38 g) sin sobrepasar una temperatura del reactor de 55°C. Después de haberse completa la alimentación de polioliol, la mezcla de reacción se calentó a 80°C y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. El contenido de NCO del prepolímero obtenido se comprobó y se encontró que era 8,94%. Posteriormente, el prepolímero de uretano se remató con el polioliol X4 (429,00 g). La temperatura se elevó a 100°C. La mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura durante 6,5 horas. Parte del oligómero de uretano libre de NCO resultante (A2) (842,92 g) se enfrió a 70°C, y se diluyó con Dowanol DPM (95,59 g) y NMP (87,87 g). Después, se añadió DMEA (14,37 g), y la mezcla resultante se agitó durante 15 minutos adicionales y se enfrió a 50°C. Parte de la mezcla resultante (600 g) se dispersó en agua (831,00 g; 45 a 50°C) bajo una atmósfera de nitrógeno, durante 60 minutos. A continuación, la dispersión final se agitó durante 15 minutos adicionales a 45 hasta 50°C, se enfrió a 23°C, se filtró sobre un tamiz de malla 200 y se almacenó bajo nitrógeno.

La dispersión de DA2 tiene un contenido de sólidos de 29,6% en peso y un pH de 7,03.

ES 2 632 624 T3

La viscosidad de disolución de una disolución al 80% de sólidos de A2 en NMP (50°C, velocidad de cizallamiento $92,5 \text{ s}^{-1}$) fue 30,0 Pa.s. La viscosidad de disolución de una disolución de sólidos al 70% de A2 en NMP/H₂O/DMEA (20/7/3) (23°C, velocidad de cizallamiento $92,5 \text{ s}^{-1}$) fue de 4,6 Pa.s.
El análisis por GPC de A2: Mw = 3334; PDI = 1,48.

5 Preparación de oligómero de uretano A3 auto-reticulable (silano), y su dispersión DA3 (no de acuerdo con la invención)

Un matraz de 1 L de 3 bocas, de fondo redondo, equipado con un agitador y un termómetro, se cargó con DMPA (38,40 g), NMP (120,00 g), Voranol P-400 (285,38 g) y MPEG750 (22,22 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agitó hasta que se obtuvo una disolución transparente. A una temperatura máxima de 25°C se TDI (134,00 g) se alimentó a esta mezcla de polioliol sin sobrepasar una temperatura del reactor de 50°C. Después de haberse completa la alimentación de TDI, la mezcla de reacción se calentó a 80°C y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. A continuación, el polímero libre de NCO resultante se remató con A1310 (99,88 g), y se diluyó con NMP (25,00 g). Posteriormente se añadió octoato de estaño (0,35 g) y la temperatura del reactor se elevó a 90 hasta 95°C. La mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente 4 horas antes de enfriar a 55 hasta 60°C. Entonces, parte del oligómero de uretano silano-funcional resultante (563,10 g) se diluyó con Dowanol DPM (57,80 g), se neutralizó con DMEA (19,80 g), se homogeneizó durante 15 minutos, y posteriormente se introdujo en agua (860,62 g) en un reactor separado bajo una atmósfera de nitrógeno. La dispersión resultante se enfrió a 23°C, se filtró sobre un tamiz de malla 200 y se almacenó bajo nitrógeno.

La dispersión de DA3 tenía un contenido de sólidos de 29,2% en peso y un pH de 7,50.

20 La viscosidad de disolución de una disolución al 80% de sólidos de A3 en NMP (50°C, velocidad de cizallamiento $92,5 \text{ s}^{-1}$) fue 37,0 Pa.s. La viscosidad de disolución de una disolución de sólidos al 70% de A3 en NMP/H₂O/DMEA (20/7/3) (23°C, velocidad de cizallamiento $92,5 \text{ s}^{-1}$) fue de 15,0 Pa.s.
El análisis por GPC de A3: Mw = 15401; PDI = 2,40.

Preparación de oligómero de uretano A4 auto-reticulable (auto-oxidable), y su dispersión DA4

25 Un matraz de 2 L de 3 bocas, de fondo redondo, equipado con un agitador y un termómetro, se cargó con DMBA (48,00 g), NMP (240,00 g), TMPME (48,00 g), TMPDE (48,00 g), la mezcla de polioliol X1 alquídica (497,10 g) e IPDI (318,90 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó lentamente a 50°C. Se añadió octoato de estaño (0,40 g) y la mezcla de reacción se calentó lentamente hasta que se alcanza una temperatura de reacción de 90°C. Esta temperatura se mantuvo durante 4,5 horas. El oligómero de uretano A4 resultante se enfrió a 70°C.
30 Una parte del oligómero (949,90 g) se diluyó con Dowanol DPM (97,61 g), se neutralizó con trietilamina (TEA; 26,26 g) y posteriormente se añadió Combi LS (47,50 g), seguido de agua (295,28 g), y se homogeneizó durante aproximadamente 15 minutos a 60°C. Se añadió NMP (395,4 g) a la pre-dispersión resultante para reducir la viscosidad y se homogeneizó adicionalmente durante 15 minutos a 60°C. Parte de la pre-dispersión de uretano (1100,00 g) se alimentó en agua (889,3 g; 45 a 50°C), en un reactor separado en una atmósfera de nitrógeno, se homogeneizó durante 15 minutos adicionales, se enfrió a 23°C, se filtró sobre un tamiz de malla 200, y se almacenó en una atmósfera de nitrógeno. La dispersión resultante (DA4) tenía un contenido en sólidos de 23,9% y un pH de 8,00.

40 La viscosidad de disolución de una disolución al 80% de sólidos de A4 en NMP (50°C, velocidad de cizallamiento $92,5 \text{ s}^{-1}$) fue 14,0 Pa.s. La viscosidad de disolución de una disolución de sólidos al 70% de A4 en NMP/H₂O/DMEA (20/7/3) (23°C, velocidad de cizallamiento $92,5 \text{ s}^{-1}$) fue de 7,8 Pa.s.
El análisis por GPC de A4: Mw = 4290; PDI = 2,03.

Preparación de oligómero de uretano A5 auto-reticulable (auto-oxidable), y su dispersión DA5

45 El oligómero de uretano alquídico A5 y su dispersión DA5 se hicieron de acuerdo con el mismo procedimiento que el oligómero de uretano A1 alquídico y su dispersión DA1, excepto que la mezcla de polioliol X1 alquídica fue reemplazada por la mezcla alquídica X2 y Voranol P400. Los detalles del oligómero se enumeran en la Tabla 2. Los detalles de la dispersión se enumeran en la Tabla 3.

Preparación de oligómero de uretano A6 auto-reticulable (auto-oxidable), y su dispersión DA6

El oligómero de uretano alquídico A6 y su dispersión se hicieron de acuerdo el mismo procedimiento que el uretano A1 alquídico y su dispersión DA1, excepto que la mezcla de polioliol X1 alquídica fue reemplazada por la mezcla de

poliol X3 alquídica. Los detalles del oligómero se enumeran en la Tabla 2. Los detalles de la dispersión se enumeran en la Tabla 3.

Preparación de un poliéster A7 auto-reticulable (auto-oxidable) hiperramificado, y su dispersión DA7

5 Un matraz con reactor de 2 L de 5 bocas, equipado con un agitador, un termómetro y un condensador provisto de una trampa de condensado Dean-Stark, se cargó con Boltom H20 (150,00 g), aducto X5 (283,01 g) Nouracid (279,68 g) y Fastcat 2005 (0,18 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó a 230°C y se recogió agua. La mezcla se mantuvo a 230°C hasta obtener un índice de acidez de menos de 10 mg de KOH/g.

10 Una porción del poliéster A7 hiperramificado resultante (250,00 g) se calentó a 60°C y se diluyó con NMP (62,50 g), se añadió Dowanol DPM (31,25 g) y, finalmente, Dapro 5005 (6,25 g) antes de la dispersión mediante la adición de agua (50°C, 312,57 g) durante un período de 10 minutos. La dispersión DA7 resultante se agitó durante 30 minutos adicionales a 50°C y posteriormente se enfrió a 23°C y se almacenó en una atmósfera de nitrógeno.

La dispersión DA7 tenía un contenido en sólidos de 37,85% y un pH de 7,03.

15 La viscosidad de disolución de una disolución al 80% de sólidos de A7 en NMP (50°C, velocidad de cizallamiento $92,5 \text{ s}^{-1}$) fue 0,4 Pa.s. La viscosidad de disolución de una disolución de sólidos al 70% de A7 en NMP/H₂O/DMEA (20/7/3) (23°C, velocidad de cizallamiento $91,9 \text{ s}^{-1}$) fue de 1,7 Pa.s. Análisis por GPC de A7: Mw = 19683; PDI = 6,21.

Preparación de oligómero de uretano A8 auto-reticulable (auto-oxidable), y su dispersión DA8

20 El oligómero de uretano A8 y su dispersión DA8 se hicieron de acuerdo con el mismo procedimiento que el uretano A1 alquídico y su dispersión DA1, excepto que una parte de la mezcla de poliol X1 alquídica fue reemplazada por la mezcla de poliol X2 alquídica. Los detalles de oligómeros se enumeran en la Tabla 2. Los detalles de la dispersión se enumeran en la Tabla 3.

Preparación de oligómero de uretano A9 no reticulable y su dispersión DA8 (no de acuerdo con la invención)

25 El oligómero de uretano A9 alquídico y su dispersión DA9 se hicieron de acuerdo con el mismo procedimiento que el oligómero de uretano A1 alquídico y su dispersión DA1, excepto que la mezcla de poliol X1 alquídica fue reemplazada por Voranol P-400. Los detalles de oligómeros se enumeran en la Tabla 2. Los detalles de la dispersión se enumeran en la Tabla 3.

Preparación de un oligómero de uretano A10 auto-reticulable (auto-oxidable), y su dispersión DA10

30 El oligómero de uretano A10 y su dispersión DA10 se hicieron de acuerdo con el mismo procedimiento que el oligómero de uretano A1 alquídico y su dispersión DA1, excepto que la mezcla de poliol X1 alquídica fue reemplazada por la mezcla de poliol X3 alquídica y se separó el MPEG750. Los detalles de oligómeros se enumeran en la Tabla 2. Los detalles de la dispersión se enumeran en la Tabla 3.

Preparación de un oligómero de uretano A11 auto-reticulable (auto-oxidable), y su dispersión DA11

35 Un matraz de 1 L de 3 bocas, de fondo redondo, equipado con un agitador y un termómetro, se cargó con DMPA (23,23 g), NMP (122,25 g), 1,4-CHDM (66,34 g), MPEG750 (22,64 g) y la mezcla de poliol X6 alquídica (254,55 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agitó hasta que se obtuvo una disolución transparente. A una temperatura máxima de 25°C se alimentó TDI (122,25 g) a esta mezcla de reacción sin exceder una temperatura del reactor de 50°C. Después de haberse completado la alimentación de TDI, la mezcla de reacción se calentó a 80°C y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. Una cantidad extra de NMP (40,75 g), y el oligómero de uretano alquídico resultante se enfrió luego a aproximadamente 70°C, y se diluyó adicionalmente con Dowanol DPM (9,66 g). Posteriormente se añadió DMEA (12,34 g) seguido de la sal secante DAPRO5005 (7,00 g) y la mezcla se agitó durante 15 minutos. Después se añadió agua (186,51 g) y la temperatura se redujo a 55-60°C. La dispersión DA11 resultante se agitó durante 15 minutos adicionales, y se almacenó bajo nitrógeno.

40 La viscosidad de disolución de una disolución al 80% de sólidos de A11 en NMP (50°C, velocidad de cizallamiento $92,5 \text{ s}^{-1}$) es 17 Pa.s.

ES 2 632 624 T3

La viscosidad de disolución de una disolución de sólidos al 70% de A11 en NMP/H₂O/DMEA (20/7/3) (23°C, velocidad de cizallamiento 92,5 s⁻¹) es de 21 Pa.s.
Análisis por GPC de A11: Mw = 6954; PDI = 2,48.

Preparación de un oligómero de uretano A12 auto-reticulable (auto-oxidable), y su dispersión DA12

- 5 Un matraz de 2 L de 3 bocas, de fondo redondo, equipado con un agitador y un termómetro, se cargó con DMBA (33,00 g), MPEG750 (27,78 g), la mezcla de polioliol X1 alquídic (406,16 g), octoato de estaño (0,12 g) e IPDI (133,06 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó hasta que se obtuvo una temperatura del reactor de 100°C. Esta temperatura se mantuvo durante 2 horas hasta que no quedaba NCO. Después, el oligómero de uretano alquídic resultante se enfrió a aproximadamente 70°C. Posteriormente, TEA (17,28 g) seguido de la sal secante DAPRO5005 (9,95 g), se añadió Combi LS (13,77 g) y ATLAS G5000 (36,48 g), y la mezcla se agitó durante 15 minutos. Finalmente, se añadió agua (1296,34 g) al prepolímero. La dispersión de uretano resultante tenía un contenido en sólidos de 32,7% y un pH de 7,6.

La viscosidad de disolución de una disolución al 80% de sólidos de A12 en NMP (50°C, velocidad de cizallamiento 92,5 s⁻¹) es 0,53 Pa.s.

- 15 La viscosidad de disolución de una disolución de sólidos al 70% de A12 en NMP/H₂O/DMEA (20/7/3) (23°C, velocidad de cizallamiento 92,5 s⁻¹) es de 0,38 Pa.s.
Análisis por GPC de A13: Mw = 1971; PDI = 2,40.

Tabla 2

Componentes (g)	A5	A6	A8	A9	A10
TDI	243,86	76,58	119,87	274,46	363,50
DMPA	105,60	23,23	23,23	48,00	60,00
1,4-CHDM	0,00	10,76	10,76	0,00	-
MPEG750	44,45	22,64	22,64	19,20	-
Voranol P-400	362,09	-	-	618,64	-
poliol X1 alquídic	-	-	156,25	-	-
poliol X2 alquídic	204,00	-	156,25	-	-
poliol X3 alquídic	-	355,79	-	-	716,50
NMP	240,00	111,00	111,00	240,00	300,00
Viscosidad en Solución*	23,0	0,5	24,0	57,0	255,0
Viscosidad en Solución **	12,5	0,9	10,2	36,7	343,4
Mw	5383	1948	5379	10251	172866
PDI	2,18	1,43	2,27	2,29	32,54

* sólidos al 80% en NMP a 92.5 s⁻¹ y 50°C (Pa.s)
** sólidos al 70% en NMP/H₂O/DMEA a 92.5 s⁻¹ y 23°C (Pa.s)

Tabla 3

Composición	DA5	DA6	DA8	DA9	DA10
Código de oligómero	A5	A6	A8	A9	A10
Oligómero (g)	900,00	600,00	600,00	949,80	1440,00
DPM (g)	92,48	61,66	61,72	97,60	150,00
DAPRO5005 (g)	10,50	7,00	7,01	11,08	16,80
DMEA (g)	42,09	12,36	12,35	25,51	31,88

Composición	DA5	DA6	DA8	DA9	DA10
agua (pre-dispersión) (g)	279,99	186,51	186,71	295,25	446,70
pre-dispersión que está dispersada (g)	1100,00	600,00	650,00	1100,00	915,00
agua (g)	896,50	629,89	462,29	919,97	1575,58
sólidos en dispersión (%)	28,80	24,77	33,00	29,94	20,08
pH	6,20	6,10	7,10	7,70	7,70

Preparación de polímero vinílico P1 dispersado

Un reactor de 2 L con 3 bocas y fondo redondo de vidrio, equipado con agitador, termómetro y vasos de precipitados de vórtice se cargó con agua desmineralizada (652,57 g), Atpol E5720/20 (4,99 g) y Borax.10H2O (3,57 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó mientras se agitaba a 80°C y luego se añadió una disolución de AP (2,31 g) en agua desmineralizada (16,00 g). En un embudo de goteo se preparó una pre-emulsión agitando una mezcla de agua desmineralizada (161,87 g), Atpol E5720/20 (94,85 g), Aerosol OT-75 (7,20 g), Borax.10H2O (1,07 g), MMA (534,18 g), n-BA (444,32 g) y AA (19,97g). 5% de esta pre-emulsión se añadió al reactor a 80°C durante 5 minutos. El resto se alimentó al reactor durante 160 minutos a 85°C. Se añadió una disolución de AP (0,53 g) en agua desmineralizada (7,88 g) al reactor durante los primeros 15 minutos de alimentación de la alimentación pre-emulsionada. A continuación, el contenido del reactor se mantuvo a 85°C durante 30 minutos, y después se enfrió a 23°C. El pH se ajustó a 8 hasta 8,5 con amoniaco acuoso al 12,5%. El producto dispersado resultante (P1) se filtró y se recogió.

Las propiedades de P1 se enumeran en la Tabla 5.

Preparación de polímero vinílico P2 dispersado secuencial

Un reactor de 2 L con 3 bocas y fondo redondo de vidrio, equipado con agitador, termómetro y vasos de precipitados de vórtice se cargó con agua desmineralizada (990,94 g), SLS (al 30%, 0,55 g) y NaHCO₃ (4,44 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó mientras se agitaba a 80°C y luego se añadió una disolución de AP (0,89 g) en agua desmineralizada (5,00 g). En un embudo de goteo se preparó una mezcla de monómeros agitando MMA (140,48 g), n-BA (207,71 g) y AA (7,11 g). 10% de esta mezcla se añadió al reactor a 80°C durante 5 minutos. El resto se alimentó al reactor a lo largo de un periodo de 40 minutos a 85°C. El contenido de un embudo de goteo separado que contenía agua desmineralizada (20,00 g) AP (0,36 g) y SLS al 30% (11,62 g) se añadió al mismo tiempo. El contenido del reactor se mantuvo a 85°C durante 30 minutos. Se preparó una segunda mezcla de monómeros en un embudo de goteo que consiste en MMA (464,91 g), n-BA (57,37 g) y AA (10,66 g). La mezcla se alimentó al reactor después del periodo de 30 minutos en 60 minutos. El contenido de un embudo de goteo separado, que contenía agua desmineralizada (30,00 g), se añadió AP (0,53 g) y SLS al 30% (17,44 g) en el mismo tiempo. El contenido del reactor se mantuvo a 85°C durante 45 minutos y después se enfrió a 23°C. El pH se ajustó a 8 hasta 8,5 con amoniaco acuoso al 12,5%. El producto P2 resultante se filtró y se recogió.

Las propiedades de P2 se enumeran en la Tabla 5.

Preparación de polímero vinílico P3 dispersado

Un reactor de 2 L con 3 bocas y fondo redondo de vidrio, equipado con agitador, termómetro y vasos de precipitados de vórtice, se cargó con agua desmineralizada (194,50 g), Akyposal NAF (3,00 g), Borax.10H2O (1,25 g), ácido acético (0,50 g) y Natrosol 250LR (10,00 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó mientras se agitaba a 60°C y luego se añadió una disolución de AP (0,50 g) en agua desmineralizada (10,00 g). En un embudo de goteo se preparó una pre-emulsión agitando con agua desmineralizada (171,71 g), Akyposal NAF (3,00 g), Borax.10H2O (1,25 g), ácido acético (0,50 g) y Akyporox OP-250V (14,29 g), seguido de VeoVa 10 (125,00 g) y acetato de vinilo (375,00 g). 10% de esta mezcla se añadió al reactor a 60°C. La mezcla se calentó mientras se agitaba a 80°C. El resto se alimentó al reactor a lo largo de 90 minutos a 80°C. El contenido de un embudo de goteo separado, que contenía una disolución de AP (1,15 g) en agua desmineralizada (60,00 g), se añadió al mismo tiempo. A continuación, el contenido del reactor se mantuvo a esta temperatura durante 120 minutos y después se enfrió a 23°C. El pH se ajustó a 8 hasta 8,5 con amoniaco acuoso al 12,5%. El producto P3 resultante se filtró y se recogió.

Las propiedades de P3 se enumeran en la Tabla 5.

Preparación del polímero acrílico de uretano P4 dispersado

5 Etapa 1: Un matraz de fondo redondo de 1 L de 3 bocas, equipado con un agitador y un termómetro, se cargó con NMP (100,00 g), DMPA (24,00 g), Desmodur W (152,68 g) y PRIPLAST 3192 (223,33 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó a 55°C, se añadió octoato de estaño (0,05) y la temperatura se elevó a 90-95°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora antes de añadir octoato de estaño (0,05) y la mezcla se mantuvo a 90°C durante una hora adicional. Se encontró que la concentración de NCO de la mezcla era 4,83%. El prepolímero de uretano terminado en NCO resultante (500,05 g) (del cual se tomaron muestras de un peso total de 10,0 gramos para la determinación del % de NCO, dejando 490,05 gramos de prepolímero) se enfrió luego a 70°C, se neutralizó con TEA (17,75 g) diluido con BMA (196,02 g) y se homogeneizó durante 15 minutos a 65°C.

15 Etapa 2: Un matraz de fondo redondo de 2 L con 3 bocas, equipado con un agitador y termómetro, se cargó con una fase acuosa que consistía en agua (1045,77 g) y BMA (174,00 g) en una atmósfera de nitrógeno. Una porción del prepolímero de uretano (625,00 g) preparado en la Etapa 1 (a 60-65°C) se alimentó al reactor a lo largo de 1 hora, manteniendo la temperatura del contenido del reactor por debajo de 30°C. Después de haberse completado la alimentación, la mezcla se agitó durante 5 minutos adicionales antes de la extensión de la cadena por la adición de una disolución acuosa de hidrato de hidrazina al 64,45% (N₂H₄. H₂O, 11,43 g en 25,00 g de H₂O). Se alcanzó una temperatura del reactor de 36°C. Posteriormente, una disolución acuosa de iniciador al 5% de tBHPO (18,10 g) y una disolución acuosa al 1% de Fe^{III}.EDTA; 4,63 g) se añadió a la mezcla de reacción. La polimerización en los radicales se inició mediante la adición de un iAA acuoso (45,24 g) al 1% y se dejó que la temperatura de reacción alcanzara 56°C antes de añadir más IAA acuosa (45,24 g). La mezcla de reacción se homogeneizó durante 15 minutos, después se enfrió a 23°C, se filtró sobre un tamiz de malla 200 y se recogió. Las propiedades de P4 se enumeran en la Tabla 5.

Preparación de polímero vinílico P5 dispersado

25 Un reactor de 2 L de 3 bocas de fondo redondo de vidrio, equipado con agitador, termómetro y deflectores, se cargó con agua desmineralizada (990,94 g), SLS al 30% (0,55 g) y NaHCO₃ (4,44 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó mientras se agitaba a 80°C y luego se añadió una disolución de AP (0,89 g) en agua desmineralizada (5,00 g). STY (468,54 g), 2-EHA (361,69 g) y AA (58,00 g) se mezclaron en un embudo de goteo. 10% de esta mezcla se añadió al reactor a 80°C y el resto se alimentó al reactor a lo largo de 100 minutos a 85°C. 30 Se añadió el contenido de un embudo de goteo separado, que contenía agua desmineralizada (50,00 g), AP (0,89 g) y SLS al 30% (29,06 g) al mismo tiempo y el contenido del reactor se mantuvo a 85°C durante 45 minutos y luego se enfrió a 60°C. A 60 ° C se aplicó un aumento mediante la adición de una disolución de iAA (2,60 g) en agua desmineralizada (49,00 g) al reactor, seguido de una mezcla de t-BHPO (al 80%, 2,40 g) y agua desmineralizada (18,00 g). Después de 60 minutos, el contenido del reactor se enfrió a 23°C. El pH se ajustó a 8 hasta 8,5 con amoníaco acuoso al 12,5%. El producto P5 se filtró y se recogió. Las propiedades de P5 se enumeran en la Tabla 5. 35

Preparación de los polímeros P6 a P11, P13 y P14 dispersados

Los polímeros P6 a P11, P13 y P14 dispersados se prepararon utilizando el método descrito para P5, con las variaciones que se enumeran en la Tabla 4. Las propiedades de P6 a P11, P13 y P14 se enumeran en la Tabla 5. P13 tiene un peso molecular medio ponderal de 22097, un Mn de 10451 y un PDI de 2,11. Los Mn y Mw de P1 a P12 y P14 no se pudieron medir. 40

Preparación de polímero P12 de un ácido graso funcional dispersado

En un reactor de 1L de 3 bocas, de fondo redondo, equipado con agitador y entrada de N₂, se cargaron Nouracid LE80 (398,8 g), GMA (201,2 g), Irganox 1010 (0,10 g), Fenotiazina (0,10 g) e hidróxido de benciltrimetilamonio (al 40% en peso en agua; 1,05 g). El reactor se purgó con nitrógeno y la mezcla de reacción amarilla se calentó y se agitó a 155°C hasta que el índice de acidez se había reducido a 3,7 mg de KOH/g. Después de enfriar a temperatura ambiente, se recogió el producto y se almacenó bajo nitrógeno. 45

Una porción de 161,3 g de este aducto se mezcló con MAA (40,3 g) y se transfirió a un embudo de goteo. Esta mezcla se añadió lentamente durante un período de una hora a un reactor de 1 L de 3 bocas, de fondo redondo, que contenía una disolución de peróxido de lauroilo (21,4 g) en butil-glicol (273,0 g) a 125°C en una atmósfera de nitrógeno. Después de la adición completa, la disolución de copolímero resultante se enfrió a 50°C y posteriormente se concentró a vacío a 80% de sólidos utilizando un evaporador rotatorio. A la disolución resultante de color amarillo, 50

ES 2 632 624 T3

5 se añadió una mezcla de agua (580.0 g), amoníaco acuoso (25%; 12.0 g) y SLS (4,4 g) a 70°C. Se añadió una mezcla de MMA (225,5 g) y BA (92,5 g) a la dispersión resultante y la mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos a 70°C. La mezcla de reacción se calentó a 85°C y se añadió una disolución de persulfato de amonio (0,86 g) en agua (20,0 g) a lo largo de un período de 10 min. La mezcla se agitó a 85°C durante 3 h. Después, se añadió una segunda porción de persulfato de amonio (0,86 g) en agua (20,0 g) y la mezcla se agitó a 85°C durante 30 minutos. Después, se añadió una tercera porción de persulfato de amonio (0,86 g) en agua (20,0 g) y la mezcla se agitó durante 30 minutos adicionales a 85°C. La dispersión resultante se enfrió a 23°C, se filtró y se almacenó bajo nitrógeno. La dispersión tenía un contenido en sólidos de 39,3%, un pH de 7,7 y contenía 2,59% de butil-glicol en la dispersión total.

10 Tabla 4

Componentes (g)	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P13	P14
Fase de reactor								
Agua	912,19	960,66	990,94	1001,24	960,66	990,94	1001,84	952,57
SLS al 30%	-	72,94	0,55	-	72,94	0,55	-	-
Tensioactivo	0,83	-	-	-	-	-	-	0,92
NaHCO ₃	4,12	4,38	4,44	4,46	4,38	4,44	4,39	4,57
Disparo a 80°C								
AP	0,83	0,88	0,89	0,89	0,88	0,89	0,88	0,92
Agua	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,52
Mezcla de monómeros								
STY	-	-	-	-	-	399,70	-	-
MMA	577,36	332,60	617,32	352,94	759,26	124,35	346,07	611,55
BA	236,86	402,63	253,15	521,85	89,76	133,24	511,70	239,02
BMA	-	-	-	-	-	204,29	-	-
AA	16,62	-	17,77	17,85	17,51	17,77	17,51	18,29
MAA	-	87,53	-	-	-	-	-	-
Dynasilan MEMO	41,54	-	-	-	-	-	-	-
HEMA	-	52,52	-	-	-	-	-	-
TEGDMA	-	-	-	-	8,75	-	-	-
IOTG	-	-	-	-	-	-	17,01	-
EM	-	-	-	-	-	-	-	45,73
Alimentación separada								
Agua	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	52,50
AP	0,83	0,88	0,89	0,89	0,88	0,89	0,88	0,92
SLS al 30%	-	-	29,06	14,88	-	29,06	14,59	-
Tensioactivo	123,79	-	-	-	-	-	-	136,72
P11 solo = Aumento hasta 60°C con IAA (0.88 g) agua (12 g) tBHPO (0,88 g) y agua (26,7 g)								

Tabla 5

Parámetro	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14
Sólidos [%p]	51,2	45,1	50,3	35,2	42,4	44,6	21,4	45,0	45,0	44,6	44,3	39,3	44,5	44,5
pH	8,3	8,3	8,2	7,9	8,3	8,2	8,0	8,2	8,2	8,3	8,2	7,7	8,4	8,4
Tamaño de partícula [nm]	450	230	330	65	255	390	69	307	590	67	230	-	350	406
Medida Tg* [°C]	25	2	24	43	27	58	40	57	2	96	54	49	-7	51
Índice de acidez**	15,6	15,6	0	12,4	50,6	15,6	63,4	15,6	15,6	15,6	15,6	-	15,6	15,6
*con DSC (punto medio)		** Teórico en sólidos [mg de KOH/g]												

Preparación de mezclas de los oligómeros dispersados y polímeros dispersados preparados anteriormente: Los detalles de la composición y las propiedades se enumeran en la Tabla 6 que figura más abajo.

5 Preparación de una mezcla de oligómero DA1 dispersado y polímero P1 = A1P1 dispersado

Un matraz de 500 ml de 3 bocas, de fondo redondo, equipado con un agitador, se cargó con DA1 (206,60 g) en una atmósfera de nitrógeno, después se añadió P1 (97,60 g) seguido de agua (95,66 g) mientras se agitaba la mezcla. La mezcla se agitó durante 20 minutos adicionales a temperatura ambiente y después se almacenó bajo nitrógeno. La mezcla tenía un contenido de sólidos de 25% en peso, y un pH de 6,9.

10 Preparación de mezclas A1P2, A1P3, A1P4, A3P6, A4P7, A5P8, A6P9, A10P1, A12P1 y A1P12

Las mezclas se hicieron de acuerdo con el mismo procedimiento que la dispersión de mezcla A1P1, excepto que no se añadió agua adicional, y los detalles se muestran en la Tabla 6 que figura a continuación.

Preparación de la mezcla A2P5

15 Un frasco de 500 ml se cargó con DA2 (315,00 g) y dihidrazida de ácido adípico (10,01 g) en una atmósfera de nitrógeno y se homogeneizó. Después, se añadió P5 (88,56 g) mientras se agitaba la mezcla. La mezcla se agitó durante 20 minutos adicionales a temperatura ambiente y después se almacenó bajo nitrógeno. La mezcla tenía un contenido en sólidos de 32,6 % en peso, y un pH de 8,2

Preparación de la mezcla A3A7P10

20 Un matraz de fondo redondo de 2 L, equipado con un agitador, se cargó con DA3 (228,22 g) y DA7 (771,78 g) en una atmósfera de nitrógeno y se homogeneizó a temperatura ambiente. Parte de esto (BA3A7, 225,00 g) se mezcló con P10 (122,03 g) y agua (41,64 g) y se homogeneizó a temperatura ambiente y la mezcla A3A7P10 se almacenó bajo nitrógeno. La mezcla tenía un contenido en sólidos de 35% en peso, y un pH de 7,2.

Preparación de una mezcla A3A8A9P11

25 Un matraz de 1L de fondo redondo, equipado con un agitador, se cargó con DA3 (157,14 g) y DA8 (142,86 g) en una atmósfera de nitrógeno y se homogeneizó a temperatura ambiente.

Preparación de la mezcla A3A8A9P11

Un matraz de 1 L, de fondo redondo, equipado con un agitador, se cargó con DA3 (157,14 g) y DA8 (142,86 g) en una atmósfera de nitrógeno y se homogeneizó a temperatura ambiente. Una parte de esta mezcla (A3A8, 272,21 g)

ES 2 632 624 T3

se mezcló con DA9 (427,79 g) y luego una parte de esta mezcla (A3A8A9, 270,00 g) se combinó con P11 (124,16 g), se homogeneizó a temperatura ambiente y se almacenó bajo nitrógeno. La mezcla tenía un contenido de sólidos de 34,89% en peso y un pH de 7,4.

Preparación de la mezcla A11P12

- 5 Un matraz de 500 ml de 3 bocas, de fondo redondo, equipado con un agitador y termómetro se cargó con P12 (140,70 g) en una atmósfera de nitrógeno, y después se calentó a 50°C. Posteriormente oligómero de uretano A 11 (100,00 g), que fue acondicionado a una temperatura de 55°C, se alimentó al polímero dispersado durante un período de 30 minutos, sin exceder una temperatura del reactor de 50°C. La tanda se enfrió a temperatura ambiente, después se añadió agua (24,35 g) y ADH (2,21 g), al tiempo que se agitaba la dispersión. Después la tanda se mezcló durante un extra de 15 minutos, la tanda se filtró sobre un tamiz de malla 200 y se recogió. La mezcla tiene un contenido de sólidos de 41,8% y un pH de 6,8.

Tabla 6

	A1P2	A1P3	A1P4	A3P6	A4P7	A5P8	A6P9	A10P1	A1P12	A12P1
Oligómero	DA1	DA1	DA1	DA3	DA4	DA5	DA6	DA10	DA1	DA13
Oligómero	225,00	270,00	225,00	270,00	150,00	200,00	90,00	100,00	200,00	150,00
Oligómero (% de sólidos)	50,00	50,00	50,00	60,00	40,00	40,00	15,00	50,00	50,00	50,00
Polímero	P2	P3	P4	P6	P7	P8	P9	P1	P13	P1
Polímero (g)	120,75	129,96	154,65	117,90	259,46	192,00	295,20	39,22	111,7	95,8
Polímero (% de sólidos)	50,00	50,00	50,00	40,00	60,00	60,00	85,00	50,00	50	50
Mezcla (% en peso)	31,50	32,70	28,70	33,90	23,40	36,74	40,60	28,85	31,9	39,9
pH	7,3	7,0	7,2	7,4	7,7	6,2	7,8	7,5	6,9	7,7

Ejemplo de Referencia 1:

- 15 Composición de pintura pigmentada que comprende oligómero de uretano A 1

Un frasco de 500 ml, equipado con un agitador, se cargó con A1 (300 g) y C830, una pasta de pigmento basada en TiO₂ (89,37 g; contenido de sólidos de 74,9%) en una atmósfera de nitrógeno, y la mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. La formulación de pintura resultante tenía un contenido de sólidos de 35,84%. A continuación, se añadió un agente humectante (Byk 344, 0,90 g) seguido por un espesante (Borchigel LM75, disponible de Bayer) hasta alcanzar una viscosidad de 4000 a 6000 mPa.s. La formulación de pintura se dejó en reposo durante 24 h, después se agitó hasta mezclar el contenido íntimamente, se comprobó (y cuando era necesario se corrigió) su viscosidad.

Pasta de pigmento C830 comprendía TiO₂ (24,0 g), propilenglicol (2,4 g), agua (3,3 g), AMP-95 (0,2 g), Dehydran 1293 (0,5 g), Surfino 104E (0,4 g) y NeoCryl BT 24 (3,1 g).

- 25 Ejemplos 2 a 5, Ejemplos de Referencia 6 y 7a, Ejemplos 8 a 10, Ejemplos 11a y 11b, Ejemplos 12 y 13:

Ejemplos 2 a 5, Ejemplos de Referencia 6 y 7a, Ejemplos 8 a 10, Ejemplos 11a y 11b, Ejemplos 12 y 13 se prepararon con las variaciones y las propiedades físicas que se enumeran en la Tabla 7 que figura a continuación, utilizando el método descrito anteriormente para el Ejemplo 1, excepto que para el Ejemplo 11 b se utilizó PW602 en lugar de C830.

Ejemplo de Referencia 7b: Composición transparente que comprende una mezcla A3P6:

Un frasco de 500 ml, equipado con un agitador, se cargó con mezcla A3P6 (300,00 g) en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió Byk 344 (0,90 g) seguido de Borchigel LM75 hasta obtener una viscosidad de 4000 a 6000 mPa.s.

5 Resistencia al agua:

El nivel de resistencia al agua para los Ejemplos 2 y 5 era 5 antes de la recuperación y 5 después de la recuperación.

Resistencia a los detergentes:

10 El nivel de resistencia a los detergentes para el Ejemplo de Referencia 7a era 5 antes de la recuperación y 5 después de la recuperación.

Ejemplos Comparativos 14 a 18:

Composiciones de pintura comparativas se prepararon utilizando el método descrito anteriormente para el ejemplo de referencia 1 con las variaciones y las propiedades físicas que se enumeran en la Tabla 7 que figura a continuación, excepto que para el Ejemplo C18 se utilizó PW602 en lugar de C830.

15 Ejemplo Comparativo C19 (transparente)

Un frasco de 500 ml, equipado con un agitador, se cargó con P5 (150,0 g) y butil-glicol (12,72 g) en atmósfera de nitrógeno, seguido de Borchigel LM75 hasta obtener una viscosidad de 4000 a 6000 mPa.s.ç

Ejemplo Comparativo C20 (transparente)

P7 se utilizó como se preparó anteriormente con ninguna formulación adicional.

20 Tabla 7

EJEMPLO	Ref 1	2	3	4	5	Ref 6	Ref 7a
Dispersión	DA1	A1P1	A1P2	A1P3	A1P4	A2P5	A3P6
Dispersión (g)	300	300	300	300	300	300	300
Pasta de pigmento TiO ₂ (g)	89,37	92,32	116,32	120,76	106	120,4	125,2
Sólidos (% en peso)	36,4	36,7	43,6	44,8	40,8	44,7	46,0
Tiempo abierto (min)	50	60	60	48	60	46	32
Tiempo borde húmedo (min)	32	25	12	16	24	12	20
Tiempo libre de polvo (horas)	3,5	1	1,5	2,5	1,25	2	2
Tiempo libre pegajosidad (horas)	9	<15	5	<15	15	15	15
Tiempo duro pulgar (horas)	-	15,5	9	15	20	20	23
Tiempo capacidad lijado (horas)	-	22	16	-	16	16	22
Amarilleamiento (oscuro Δb)	3,5	2,5	2,2	2,5	2,4	0,3	0,3
Amarilleamiento (día Δb)	1,4	0,9	0,65	1,05	1,1	0,5	0,3

Tabla 7 continúa

EJEMPLO	Ref 7b	8	9	10	11a	11b	12
Dispersión	A3P6	A4P7	A5P8	A6P9	A3A7P10	A3A7P10	A3A8A9 P11
Dispersión (g)	300	300	250	250	240	240	250
Pasta de pigmento TiO ₂ (g)	-	83,4	112,93	124,83	107,2	PW602, 9,6	107,37
Sólidos (% en peso)	33,9	34,0	48,6	52,0	47,3	35,5	46,9
Tiempo abierto (min)	36,5	37	52	44	60	40	28
Tiempo borde húmedo (min)	23,5	15	24	20	24	21	14
Tiempo libre de polvo (horas)	3,5	0,75	1,3	1	1,5	1,25	1,25
Tiempo libre pegajosidad (horas)	15	<15	19	19	8	8	15
Tiempo duro pulgar (horas)	24	15,5	22	23	17,5	17	22
Tiempo capacidad lijado (horas)	-	-	-	-	16	-	22
Amarilleamiento (oscuro Δb)	-	1,2	2,7	1,8	2,5	-	1,6
Amarilleamiento (día Δb)	-	0,8	1,4	1,3	0,0	-	1,1

Tabla 7 continúa

EJEMPLO	13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20
Dispersión	A11P12	DA10	A10P1	P1	A1P13	A12P1	P5	P7
Dispersión (g)	120	300	100	200	200	200	150	100
Pasta de pigmento TiO ₂ (g)	62,04	74,16	35,5	126	78,5	PW602, 8,0	-	-
Sólidos (% en peso)	53,2	30,3	40,9	60,4	44,01	40,2	39,1	21,4
Tiempo abierto (min)	42	50	47	9	50	50	35	45
Tiempo borde húmedo (min)	14	7	8	4	24	25	7	8
Tiempo libre de polvo (horas)	1	3	0,5	0,25	1,5	0,75	15	30
Tiempo libre pegajosidad (horas)	8	6	4,5	0,5	7	19	1,5	0,5
Tiempo duro pulgar (horas)	<16	-	-	0,5	8,5	-	2	1
Tiempo capacidad lijado (horas)	5,8	-	-	-	-	-	-	-
Amarilleamiento (oscuro Δb)	6,6	1,4	3,1	0,3	4,5	-	-	-
Amarilleamiento (día Δb)	-	0,0	1,3	0,3	-	3,5	-	-

Las viscosidades en equilibrio se midieron para los ejemplos enumerados a continuación en las Tablas 8 a 29.

ES 2 632 624 T3

Tabla 8, Ejemplo de Referencia 1:

		Velocidad de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos Calculados (%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
2,0	37,04	16	14	9	7
14,0	40,97	52	28	18	7
30,0	47,27	394	258	74	-
34,0	49,27	1770	456	259	-
40,0	52,32	1840	471	259	-
43,5	54,24	821	168	52	-
50,0	57,7	883	178	54	-
57,0	61,9	1770	192	40	-
63,5	64,93	1700	193	42	20
69,0	66,43	2080	226	47	21

Tabla 9 Ejemplo 2

		Velocidad de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos Calculados (%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
1,5	37,62	67	20	11	4
8,5	40,38	118	28	15	-
14,5	43,07	152	47	26	7
21,0	46,33	174	73	34	13
28,5	50,53	225	100	61	-
31,5	52,34	308	149	83	-
36,5	55,53	535	265	94	-
39,5	57,55	925	368	-	-
40,0	60,71	2050	516	106	-
44,0	62,91	2510	562	112	-

ES 2 632 624 T3

Tabla 10. Ejemplo 3:

		Velocidad de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Velocidad de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Velocidad de cizallamiento 9,97 s ⁻¹	Velocidad de cizallamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos Calculados(%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
3,0	45,22	176	46	17	7
11,0	48,71	358	65	26	10
22,0	53,91	513	103	52	15
28,5	57,22	427	159	70	-
35,0	60,69	1630	363	75	-
40,0	63,48	2460	515	-	-
46,0	66,95	2390	492	105	-
52,0	70,57	11100	-	-	-

Tabla 11. Ejemplo 4:

		Velocidad de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Velocidad de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Velocidad de cizallamiento 9,97 s ⁻¹	Velocidad de cizallamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos Calculados (%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
1,0	45,01	126	23	11	4
7,0	47,50	113	25	13	5
13,0	50,14	235	44	22	9
17,5	52,21	153	52	27	11
24,0	55,36	275	104	48	19
28,0	57,39	337	134	56	-
34,0	60,57	1530	303	76	-
39,0	63,36	2520	482	117	-
46,0	67,48	18200	3890	285	-
52,0	71,22	30800	8070	-	-
57,0	74,50	28000	-	-	-

ES 2 632 624 T3

Tabla 12, Ejemplo 5:

		Velocidad de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos Calculados (%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
0,0	41,06	187	50	17	8
7,0	43,17	275	54	21	9
13,0	45,22	424	92	35	13
19,0	47,47	727	163	53	17
23,5	49,29	594	152	50	129
30,0	52,13	1920	543	122	-
34,5	54,25	3160	699	165	-
40,0	56,99	6840	1030	255	
44,0	59,09	9840	1520	300	-
50,0	62,42	41100	-	-	-

Tabla 13, Ejemplo de Referencia 6:

		Velocidad de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	de	Velocidad de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos Calculados(%)	viscosidad (Pa.s)		viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
2,0	45,83	74		34	16	-
14,0	51,09	77		32	16	10
18,0	52,76	85		42	22	12
24,0	55,28	111		55	30	-
29,0	57,44	165		77	40	-
39,0	61,82	425		134	58	-
47,0	65,15	4130		663	163	-
53,0	67,25	7290		1170	208	-
58,0	68,56			2260	435	-

ES 2 632 624 T3

Tabla 14, Ejemplo de Referencia 7a:

		Velocidad de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $0,890 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos Calculados(%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
3,0	47,00	52	24	9	5
12,0	51,92	124	41	18	7
22,0	57,40	253	58	29	14
27,0	60,13	413	111	55	17
34,0	63,96	468	123	64	-
37,0	65,60	1120	244	107	-
45,0	69,98	2650	526	132	-
49,0	72,17	3860	807	184	-

Tabla 15, Ejemplo de Referencia 7b:

		Velocidad de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos Calculados(%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
1,5	3,53	5	14	5	-
12,5	38,69	6	9	9	7
23,0	42,89	40	31	17	11
32,0	46,76	62	52	41	-
43,0	51,72	162	114	80	-
47,5	53,73	201	140	95	-
57,0	57,67	294	191	123	-
62,5	59,58	531	267	169	-
68,0	61,06	826	367	202	-
72,5	61,85	3320	1060	576	-

ES 2 632 624 T3

Tabla 16, Ejemplo 8:

		Velocidad de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos Calculados (%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
1,5	34,2	37	10	5	2
7,0	35,2		14	7	3
17,0	37,2	56	16	6	2
27,5	39,4	318	68	21	-
36,0	41,5	390	136	39	17
52,0	45,0	2160	612	-	-
56,5	46,1	1670	434	126	-
62,5	47,6	1020	256	67	-
67,5	48,9	1170	244	-	-
85,5	53,8	3410	677	-	-
92,5	55,8	4490	-	-	-
94,0	56,3	15000	-	-	-

Tabla 17, Ejemplo 9:

		Velocidad de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos Calculados(%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
1,5	49,24	78	10	2	1
6,5	51,61	70	10	3	1
12,0	54,28	94	15	4	2
20,0	58,26	209	24	5	2
30,0	63,53	868	120	20	7
33,0	65,14	1340	154	25	8
38,5	68,16	2220	246	34	-
42,0	70,12	3030	378	55	-
47,0	72,97	4920	768	93	-
49,5	74,42	6790	925	-	-

Tabla 18. Ejemplo 10:

		Velocidad de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Velocidad de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Velocidad de cizallamiento 9,97 s ⁻¹	Velocidad de cizallamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos Calculados (%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
2,5	53,23	234	38	11	4
7,0	55,75	275	72	22	8
13,0	59,25	750	132	40	-
18,5	62,60	849	249	75	-
25,0	66,71	1380	414	130	-
32,5	71,68	2590	620	-	-
37,5	75,12	7210	1150	266	-
43,5	79,39	29700	-	-	-

Tabla 19. Ejemplo 11 a:

		Velocidad de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Velocidad de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Velocidad de cizallamiento 9,97 s ⁻¹	Velocidad de cizallamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos Calculados(%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
2,0	48,47	222	34	9	4
6,5	51,38	-	33	12	6
12,0	54,92	259	63	19	9
15,0	56,87	364	63	21	10
20,0	60,28	433	86	29	13
24,0	62,81	718	160	52	20
28,0	65,99	1450	350	102	-
32,0	69,03	4330	1150	222	-
37,0	72,69	8670	2160	372	-
40,5	74,42	15800	3380	535	-

ES 2 632 624 T3

Tabla 20, Ejemplo 11b:

		Velocidad de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos Calculados(%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
1,00	35,5	40	17	7	4
8,50	37,5	140	37	12	7
17,00	40,5	238	73	19	7
26,00	44,5	265	80	19	15
33,00	48,2	645	182	48	-
39,50	52,1	1570	352	-	-
43,00	54,4	2330	622	-	-
46,00	56,4	3510	848	-	-
51,00	60,1	4310	958	-	-
53,00	61,6	5340	1140	-	-

Tabla 21, Example12:

		Velocidad de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos Calculados(%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
2,0	47,70	49	31	11	6
8,5	50,56	90	32	15	9
17,0	54,65	178	56	32	15
19,0	55,67	301	77	40	-
25,0	58,87	474	124	60	-
29,0	61,11	666	176	78	-
34,0	64,04	1110	242	88	-
37,0	65,87	1520	300	-	-
42,0	69,03	4240	671	-	-
46,0	71,65	12900	1540	-	-

Tabla 22, Ejemplo 13 :

		Velocidad de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Velocidad de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Velocidad de cizallamiento 9,97 s ⁻¹	Velocidad de cizallamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos Calculados(%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
2,0	54,19	52	23	9	5
7,0	56,08	217	27	12	-
13,0	58,33	322	65	24	11
18,0	60,22	660	101	35	14
24,0	62,47	1550	440	116	-
28,0	63,98	4360	1010	130	-
33,0	65,86	10800	2190	-	-
36,0	66,99	20500	3640	-	-

Tabla 23, Ejemplo C14:

		Velocidad de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Velocidad de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Velocidad de cizallamiento 9,97 s ⁻¹	Velocidad de cizallamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos Calculados(%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
2,5	31,56	270	85	19	3
15,0	34,96	319	140	32	6
23,5	37,71	557	201	50	-
30,5	40,25	822	262	66	-
36,5	42,62	1850	427	96	-
41,5	44,73	3300	618	121	-
47,5	47,44	5620	1020	-	-
53,5	50,32	6170	1120	-	-

Tabla 24, Ejemplo C15

		Velocidad de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos Calculados(%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
1,5	41,4	231	43	16
6,0	42,68	391	93	32
12,5	44,4	724	201	63
17,0	45,95	1960	318	-
23,5	47,96	1520	559	133
27,5	49,33	2230	836	-
33,0	51,41	2180	1050	-
37,5	53,15	5140	2150	-

Tabla 25, Ejemplo C16:

		Velocidad de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos Calculados(%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
0,50	61,21	1650	54	23	5.98
6,00	64,24	2220	161	-	-
10,00	66,44	2510	203	-	-
13,00	68,09	4280	360	-	-
21,00	72,49	5830	-	-	-

ES 2 632 624 T3

Tabla 26 Ejemplo C17:

		Velocidad de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos Calculados(%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
4,00	45,37	38	21	14	8
13,00	48,20	60	31	22	-
23,00	51,53	-	45	30	-
28,00	53,35	102	61	-	-
37,50	57,16	265	118	41	-
44,50	60,25	288	144	57	-
53,00	64,21	667	268	-	-
57,00	66,10	645	255	-	-
67,00	70,67	1150	314	-	-
76,00	74,18	2340	389	-	-
85,00	76,55	38500	-	-	-

Tabla 27 Ejemplo C18:

		Velocidad de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos Calculados(%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
4,00	41,83	41	26	10	2
9,00	43,65	55	36	15	3
13,00	45,02	85	48	18	4
18,00	46,74	117	58	20	4
24,00	49,01	170	72	23	-
30,00	51,66	284	87	28	-
34,00	53,69	309	92	30	6
38,00	55,95	344	88	33	-
44,00	57,46	359	81	-	-
49,00	60,33	327	72	-	-
54,00	63,46	396	94	34	-
59,00	66,62	268	96	40	6
70,00	74,40	259	121	54	11
75,00	77,60	850	188	75	-
78,00	79,19	-	-	-	-
83,00	81,31	5070	604	-	-

ES 2 632 624 T3

Tabla 28 Ejemplo C19

		Velocidad de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos Calculados(%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
3,0	41,74	506	104	16	3
9,0	46,28	1465	341	59	13
14,5	50,99	5043	1334	305	51
23,0	59,16	16240	5356	910	193
29,0	65,50	22290	12750	2040	448

Tabla 29 Ejemplo C20

		Velocidad de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Velocidad de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos Calculados(%)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)	viscosidad (Pa.s)
0,	22,20	68	28	10	3
5,0	24,03	120	56	18	4
12,0	26,54	1156	422	82	15
18,0	28,93	5804	1588	212	33
24,0	31,81	8118	2073	289	69
31,0	36,13	12560	4273	568	116
38,0	41,88	12720	3278	415	78
44,0	48,27	33020	8738	1087	186

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición acuosa de revestimiento que comprende un(os) oligómero(s) de poliuretano reticulable(s) a temperatura ambiente y dispersable(s) en agua que contiene grupos auto-oxidables y un(os) polímero(s) dispersado(s), en donde dicha composición cuando se seca para formar un revestimiento que tiene las siguientes propiedades:
- 10 i) un tiempo abierto de al menos 20 minutos;
 ii) un tiempo de borde húmedo de al menos 10 minutos;
 iii) un tiempo libre de pegajosidad de ≤ 20 horas;
 iv) 0 a 25% de co-disolvente en peso de la composición; y
 v) una viscosidad en equilibrio de ≤ 3000 Pa.s para cualquier contenido de sólidos cuando se seca en el intervalo de 20 a 55% en peso de la composición, utilizando cualquier velocidad de cizallamiento en el intervalo de $9 \pm 0,5$ a 90 ± 5 s⁻¹ y a $23 \pm 2^\circ\text{C}$;
- 15 en donde dicho(s) oligómero(s) de poliuretano tiene(n) una viscosidad en solución ≤ 250 Pa.s, según se determina a partir de una disolución de sólidos al 70% en peso del o de los oligómeros de poliuretano reticulables en una mezcla disolvente que consiste en:
- i) al menos uno de los disolventes seleccionados del grupo que consiste en N-metilpirrolidona, n-butilglicol y mezclas de los mismos;
 ii) agua y
 iii) N,N-dimetiletanolamina;
- 20 en donde i), ii) y iii) están en relaciones de peso de 20/7/3, respectivamente, utilizando una velocidad de cizallamiento de 90 ± 5 s⁻¹ y a $23 \pm 2^\circ\text{C}$;
 en donde la temperatura ambiente es de $23 \pm 2^\circ\text{C}$;
 en donde el o los oligómeros de poliuretano reticulables tienen un PDI ≤ 15 y un peso molecular medio ponderal (Mw) en el intervalo de 1.000 a 80.000 Dalton según se mide frente a patrones de poliestireno; y
- 25 en donde el polímero dispersado tiene un tamaño medio de partícula en el intervalo de 25 a 1000 nm; y el polímero dispersado no es un oligómero de poliuretano reticulable o un oligómero no de poliuretano ya sea reticulable o no y tiene un Mw ≥ 90.000 Dalton según se mide frente a patrones de poliestireno.
- 30 2. Una composición de revestimiento acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho(s) oligómero(s) de poliuretano tiene(n) una viscosidad en disolución ≤ 150 Pa.s, según se determina a partir de una disolución al 80% en peso de sólidos del o de los oligómeros de poliuretano reticulables en al menos uno de los disolventes seleccionados de entre el grupo que consiste en N-metilpirrolidona, n-butilglicol y mezclas de los mismos, utilizando una velocidad de cizallamiento de 90 ± 5 s⁻¹ y a $50 \pm 2^\circ\text{C}$.
- 35 3. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha composición tiene una viscosidad en equilibrio ≤ 5.000 Pa.s cuando se mide utilizando cualquier velocidad de cizallamiento en el intervalo de $0,09 \pm 0,005$ a 90 ± 5 s⁻¹, y una viscosidad en equilibrio de ≤ 3.000 Pa.s cuando se mide utilizando cualquier velocidad de cizallamiento en el intervalo de $0,9 \pm 0,05$ a 90 ± 5 s⁻¹, y una viscosidad en equilibrio de ≤ 1.500 Pa.s cuando se mide utilizando cualquier velocidad de cizallamiento en el intervalo de $9 \pm 0,5$ a 90 ± 5 s⁻¹, a cualquier contenido de sólidos cuando se seca en el intervalo de 20 a 55% en peso de la composición y a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.
- 40 4. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha composición tiene una viscosidad en equilibrio de ≤ 5.000 Pa.s cuando se mide utilizando cualquier intervalo de cizallamiento en el intervalo de $0,09 \pm 0,005$ a 90 ± 5 s⁻¹ después de un 12% en el contenido de sólidos en peso de la composición cuando se seca.
- 45 5. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el o los oligómeros de poliuretano reticulables tienen una temperatura de transición vítrea (Tg), medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) modulada, que está en el intervalo de -90 a 100°C .
- 50 6. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el o los oligómeros de poliuretano reticulables dispersables en agua contienen también grupos funcionales carboxilo.
7. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el o los oligómeros de poliuretano reticulables dispersables en agua son, además, auto-reticulables mediante reticulación con bases de Schiff.

8. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el o los oligómeros de poliuretano reticulables dispersables en agua son, además, auto-reticulables mediante condensación con silanos.
- 5 9. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el o los polímeros dispersados tienen un índice de acidez por debajo de 150 mg de KOH/g.
10. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el o los polímeros dispersados son un polímero vinílico.
- 10 11. Una composición acuosa de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el o los polímeros dispersados tienen una temperatura de transición vítrea (Tg), medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) modulada, que está en el intervalo de -50 a 300°C.
12. Una composición acuosa de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende:
- 15 i) 0 a 15% de co-disolvente en peso de oligómero(s) reticulable(s), oligómero(s) no reticulable(s) y polímero(s) dispersado(s);
- ii) 35 a 65% de oligómero en peso de oligómero(s) reticulable(s), oligómero(s) no reticulable(s) y polímero(s) dispersado(s);
- en donde el o los oligómeros de poliuretano reticulables comprenden 45 a 75% en peso de grupos ácido graso; y en donde el o los polímeros dispersados tienen un índice de acidez por debajo de 20 mg de KOH/g.
- 20 13. Una composición acuosa de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende:
- i) 3 a 26% de un o unos oligómeros reticulables en peso de la composición, de los cuales al menos 52% en peso es un o unos oligómeros de poliuretano reticulables, dispersables en agua;
- 25 ii) 0 a 6,5% de un o unos oligómeros no reticulables en peso de la composición;
- iii) 10 a 56% de polímero(s) dispersado(s) en peso de la composición;
- iv) 0 a 15% de co-disolvente en peso de la composición;
- v) 5 a 65% de agua en peso de la composición;
- en donde i) + ii) + iii) + iv) + v) = 100%.
- 30 14. Una composición acuosa de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende:
- i) 14 a 40% de un o unos oligómeros reticulables en peso de oligómero(s) reticulable(s), oligómero(s) no reticulable(s) y polímero(s) dispersado(s), de los cuales al menos 52% en peso es un o unos oligómeros de poliuretano reticulable(s) dispersables en agua;
- 35 ii) 0 a 10% de un o unos oligómero(s) no reticulables en peso de oligómero(s) reticulable(s), oligómero(s) no reticulable(s) y polímero(s) dispersado(s);
- iii) 50 a 85% de polímero(s) dispersado(s) en peso de oligómero(s) reticulable(s), oligómero(s) no reticulable(s) y polímero(s) dispersado(s);
- en donde i) + ii) + iii) = 100%.
- 40 15. Una composición acuosa de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente un pigmento.

Fig.1.

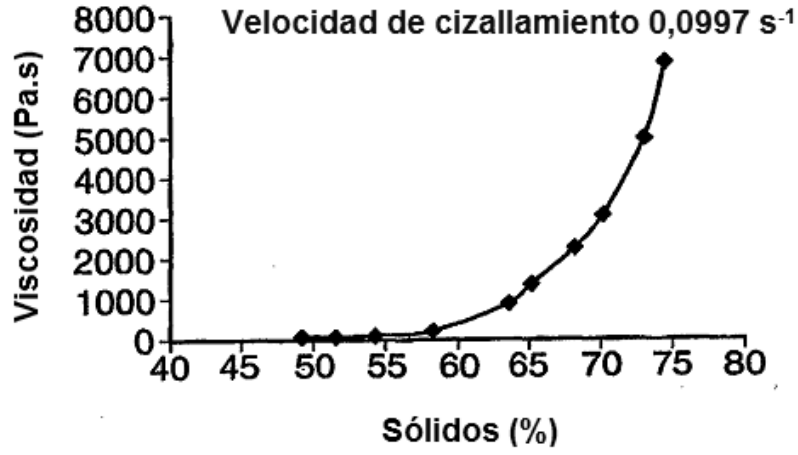


Fig.2.

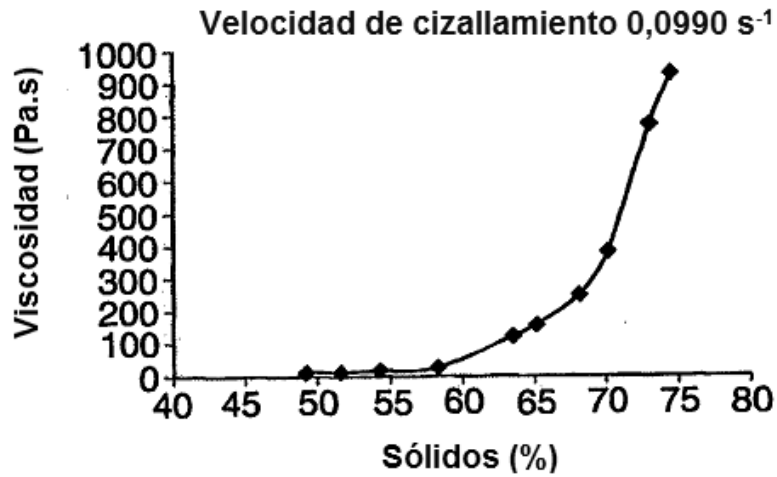


Fig.3.

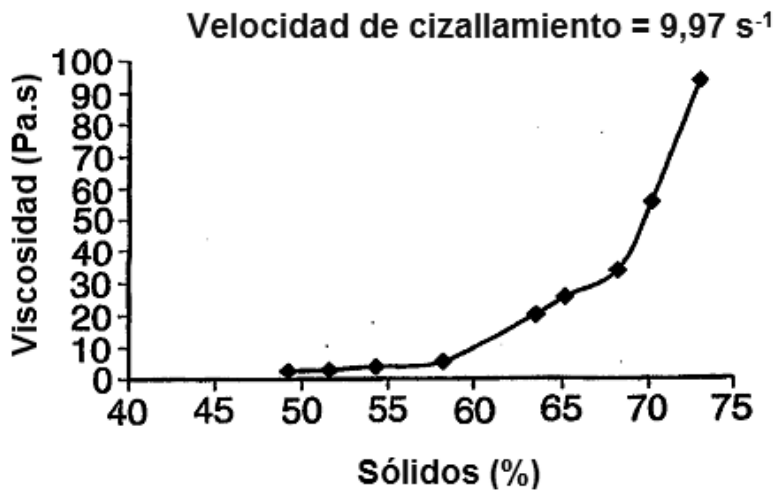


Fig.4.

