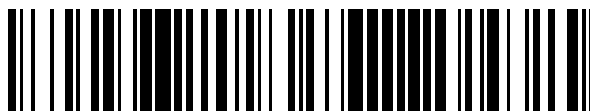


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 367**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)
C08G 18/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2014** **PCT/EP2014/078842**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015** **WO15092005**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2014** **E 14821628 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018** **EP 3083736**

54 Título: **Composición polimérica**

30 Prioridad:

19.12.2013 EP 13198351

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
04.05.2018

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon, 1
6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es:

TENNEBROEK, RONALD y
CASTEREN, VAN, ILSE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 666 367 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

Composición polimérica

La presente invención se refiere al campo de los poliuretanos curables por radiación.

Las dispersiones de poliuretano curables por radiación (las DPU) son usadas extensamente para producir materiales (tales como recubrimientos, tintas, adhesivos y/o materiales compuestos) que son curados con posterioridad por radiación. Dichos recubrimientos curados por radiación presentan muy buenas propiedades en numerosos sustratos como madera, plástico, hormigón, metal, vidrio y/o textiles. La estructura y la funcionalidad de la dispersión de poliuretano curable por radiación se sabe que gobiernan factores tales como la velocidad de curado, la extensión de la reticulación y las propiedades finales del recubrimiento (especialmente propiedades tales como flexibilidad, dureza, adhesión, resistencia al rayado y/o resistencia química).

Sin desear estar ligados a ningún mecanismo, se cree que los poliuretanos que presentan dominios de restos duros de uretano y urea que están unidos fuertemente entre sí por enlaces de hidrógeno y grupos de reticulación curables por radiación proporcionan al recubrimiento su dureza y resistencia. También se cree que los segmentos más blandos del poliuretano imparten flexibilidad. Se entiende que un recubrimiento curado por radiación llegará a ser más duro y más rígido a medida que aumente el número de grupos curables por radiación (tales como dobles enlaces acrílicos). En general, la resistencia química y la resistencia a los disolventes sigue una tendencia similar, aumentando con mayor densidad de reticulación.

Sin embargo, se ha encontrado que, si la densidad de reticulación continúa aumentando más allá de un cierto punto, se pierde rápidamente flexibilidad ya que la red curable por radiación en el poliuretano llega a ser demasiado densa. Para muchos sustratos (tales como la madera) es importante que un recubrimiento también conserve una buena flexibilidad para tolerar la expansión y la contracción del sustrato subyacente con cambios en la temperatura y la humedad relativa. También es importante una excelente flexibilidad para aplicaciones tales como suelos resilientes en el caso de que se manipulen los sustratos recubiertos y se almacenen en rodillos con frecuencia a bajas temperaturas. Además, los recubrimientos curables por radiación para suelos deberían poder resistir la compresión bien (por ejemplo, de tacones altos o mobiliario de oficina) y ser menos propensos a presentar blanqueamiento por tensión durante su uso.

Se han hecho varios intentos para proporcionar recubrimientos curables por radiación mejorados que tengan tanto una alta densidad de reticulación (y así, en consecuencia, buena dureza y resistencia) como también una buena flexibilidad. Hasta la fecha ninguno ha tenido mucho éxito.

La flexibilidad puede mejorarse aumentando el peso molecular promedio de las regiones poliméricas entre los enlaces de reticulación (indicado como "Mc"). Para poliuretanos con base acuosa puede aumentarse el Mc elevando la concentración del poliol polimérico (blando) usado para preparar el poliuretano. Desafortunadamente, se ha encontrado que esto no es satisfactorio ya que disminuye significativamente la resistencia del recubrimiento a las manchas.

La patente de EE. UU. 2009-270581 (Cytec) se refiere a dispersiones de poliuretano curables por radiación, acuosas, (DPU) diseñadas para recubrimientos duros que también sean resistentes a las manchas y al rayado. La DPU se obtiene a partir de un prepolímero (A) de poliuretano (met)acrilado preparado por reacción de (i) un poliisocianato; (ii) un poliol opcional; (iii) un compuesto hidrófilo reactivo con isocianato (NCO) para preparar el prepolímero A dispersible en agua; (iv) un (met)acrilato con dos grupos que reaccionan con NCO y (v) un (met)acrilato con un grupo solamente que reacciona con NCO y (B) opcionalmente un compuesto etilénicamente insaturado. Estas composiciones presentan una cantidad mínima del (met)acrilato y grupos etilénicos polimerizables (opcionales) de 3 meq por peso total de la composición en gramos. La proporción de grupos C=C "en cadena" es alta, dando como resultado un Mc bajo y la relación de NCO a OH en los ejemplos 1 a 16 oscila de 1,06 a 1,16.

La patente de EE. UU. 6509411 (DuPont) (= patente internacional WO2000-34397) describe las DPU acuosas que no son de cadena extendida y se usan para recubrimiento por electrodeposición en un ánodo. La DPU comprende (a1) un (met)acrilato de poliuretano aniónicamente modificado con enlaces C=C terminales y (a2) un reactivo más espeso con al menos dos dobles enlaces (met)acrílicos etilénicamente insaturados. El componente (a1) comprende (1) al menos un (met)acrilato etilénicamente insaturado y (2) un prepolímero de poliuretano aniónicamente modificado con funciones NCO preparado a partir de i) poliisocianato alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, ii) poliol de poliéster dioles, poliéter dioles, policarbonato dioles y alcoholes grasos dímeros con Mn 400 a 5000, iii) compuesto que tiene un grupo aniónico y dos grupos reactivos NCO y iv) un poliol de bajo peso molecular de Mn 60 a 400. Los grupos uretano, urea, amido y/o éster unen los grupos (I) C=C terminales al prepolímero (2) con funciones NCO y se hace reaccionar más el prepolímero (a1) resultante con un compuesto que tiene un grupo reactivo NCO, pero no enlaces C=C terminales. La cantidad de dobles enlaces (met)acrílicos en la dispersión DPU se proporciona como 1,3 - 9,3 mmol de C=C / g de sólidos (cuando se mide por el índice de bromo de 20 g a 150 g de bromo/100 g de sólidos).

Es un objeto de la invención resolver algunos o todos los problemas descritos en la presente memoria.

Sorprendentemente, el solicitante ha encontrado que en una realización de la invención preparar poliuretanos de cadena extendida, curables por radiación, a partir de polioles lineales blandos que tienen una longitud de bloque pequeña produce recubrimientos que tienen un equilibrio mejorado de alta densidad de reticulación y flexibilidad, que da como resultado películas de recubrimiento no frágiles con niveles de resistencia muy altos.

- 5 Por lo tanto, en general, según la presente invención se proporciona una composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, que comprende una dispersión de un poliuretano de cadena extendida cuya dispersión comprende:

(a) un polímero de poliuretano-urea que comprende:

10 (i) grupos acrilóilo presentes en una cantidad de al menos 2,0 mmol por g del polímero de poliuretano-urea y

(ii) grupos urea presentes en una cantidad de al menos 0,35 miliequivalentes (meq) por g del polímero de poliuretano-urea;

(b) opcionalmente un compuesto etilénicamente insaturado multifuncional no reactivo a los isocianatos, en una cantidad, cuando esté presente, de hasta 40 % en peso de los componentes (a) y (b) y

15 (c) un agente neutralizante;

en el caso de que se obtenga el polímero de poliuretano-urea (componente (a)) por (I) la reacción de al menos los siguientes precursores de poliuretano: al menos un poliisocianato (a1), dos o más polioles (a2) y al menos un compuesto (a3) reactivo con isocianato para obtener un prepolímero de poliuretano, en el caso de que estén presentes los grupos isocianato e hidroxilo en los precursores (a1), (a2) y (a3) de polímero en una relación molar respectiva (NCO a OH) de al menos 1,35 y (II) por neutralización del prepolímero de poliuretano y haciendo reaccionar el prepolímero de poliuretano neutralizado con un compuesto extendedor de cadena de hidrógeno activo y opcionalmente con agua para obtener el polímero (a) de poliuretano-urea, donde:

(a1) la cantidad de poliisocianatos (a1) es de 10 % a 80 % en peso;

25 (a2) siendo los dos o más polioles un poliol A aniónico, un poliéter poliol B y opcionalmente un poliol C reactivo con NCO de alto PM y opcionalmente un poliol D reactivo con NCO de bajo PM donde:

(a2A) el poliol A aniónico es al menos un poliol reactivo con isocianato que comprende al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico y donde la cantidad de poliol A aniónico es de 1 % a 15 % en peso;

30 (a2B) el poliéter poliol B es al menos un poliéter poliol reactivo con isocianato con un peso molecular promedio numérico (Mn) de 500 Dalton a 2000 Dalton, donde el poliéter poliol B es distinto del poliol A aniónico y donde la cantidad de poliéter poliol B es del 3 % al 30 % en peso;

35 (a2C) el poliol C no reactivo con NCO, de alto PM, opcional es al menos un poliol reactivo con isocianato con un peso molecular promedio numérico (Mn) de al menos 500 Dalton; donde el poliol C reactivo con NCO, de alto PM, es distinto del poliol aniónico A y el poliéter poliol B y donde la cantidad de poliol C reactivo con NCO, de alto PM (en el caso de que esté presente) es de hasta un 20 % en peso;

40 (a2D) el poliol D reactivo con NCO, de bajo PM, opcional, es al menos un poliol reactivo con isocianato con un peso molecular promedio numérico (Mn) menor que 500 Dalton; donde el poliol D reactivo con NCO, de bajo PM, es distinto del poliol aniónico A, poliéter poliol B y poliol C reactivo con NCO, de alto PM, y donde la cantidad de poliol D reactivo con NCO, de bajo PM (en el caso de que esté presente) es de hasta un 20 % en peso;

(a3) los compuestos reactivos con isocianato son compuestos que tienen un promedio de menos de 1,2 grupos reactivos con isocianato y un promedio de al menos un grupo acrilóilo, siendo los compuestos distintos de (a2A), (a2B), (a2C) y (a2D) y donde la cantidad de compuesto reactivo con isocianato es del 5 % al 60 % en peso;

45 donde el % en peso de los componentes (a1), (a2A), (a2B), (a2C), (a2D), (a3) y (b) se calcula basándose en que el total de los componentes (a) y (b) es el 100 %.

Comparado con las DPU de la técnica anterior, tales como las descritas en la patente de EE. UU. 2009-270581 (Cytec), los componentes para producir las DPU de la presente invención tienen una relación mayor de NCO a OH que la técnica anterior. Así, las DPU de la presente invención también contendrán un mayor contenido de grupos uretano y urea comparado con las DPU de la técnica anterior. Así, es sorprendente que, sin embargo, las DPU de la invención aún puedan formar recubrimientos con un buen equilibrio de tanto densidad de reticulación como flexibilidad.

Al contrario que las composiciones descritas en la patente internacional WO2000-34397 (Du Pont), las DPU de la presente invención son de cadena extendida. El ejemplo descrito en DuPont se prepara a partir de un poliéster diol lineal con un índice de hidróxido de 106 mg de KOH / g (que corresponde a un peso molecular de 1060 Dalton). Du Pont explica al lector la adición de funciones monohidroxilo (acrilato) durante la preparación del poliuretano. Este acrilato reacciona con todos los grupos isocianato a fin de que cuando se disperse el poliuretano en agua no quede funcionalidad NCO. Así, no puede tener lugar extensión de cadena ni tampoco pueden reaccionar más el agua ni la diamina con el poliuretano. El contenido en poliéster del prepolímero descrito en DuPont es alto (44 %). Estos poliéster dioles producen DPU que son frágiles y presentan una baja concentración (2,75 meq/g) de enlaces C=C. Los polímeros de DuPont se preparan de manera secuencial y no todos los ingredientes usados para preparar estos polímeros están presentes al comienzo del procedimiento.

Opcionalmente, puede añadirse un fotoiniciador (FI) a las composiciones de recubrimiento acuosas, curables por radiación, de la invención para ayudar al curado por radiación, especialmente si el curado es por radiación UV. Sin embargo, por ejemplo, si el curado tiene que conseguirse mediante haz electrónico (HE) entonces puede no requerirse un FI. Preferiblemente, la composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, de la invención comprende un fotoiniciador y se aplica radiación UV para obtener un recubrimiento curado.

En una realización, la composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación y/o los recubrimientos de la invención contienen estaño en una cantidad de preferiblemente a lo sumo 50 ppm, más preferiblemente a lo sumo 10 ppm, incluso más preferiblemente a lo sumo 5 ppm, incluso más preferiblemente a lo sumo 2 ppm y la composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, y/o los recubrimientos de la invención contienen disolvente orgánico en una cantidad de preferiblemente a lo sumo 5000 ppm, más preferiblemente a lo sumo 3000 ppm, incluso más preferiblemente a lo sumo 1000 ppm, incluso más preferiblemente a lo sumo 500 ppm. La composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, y/o los recubrimientos de la invención más preferiblemente están exentos de estaño y/o disolvente orgánico e incluso más preferiblemente están exentos de estaño y disolvente orgánico. Las DPU de la presente invención son adecuadas para uso en la preparación de recubrimientos aplicados por cualquier medio, sin embargo, en una realización preferida los recubrimientos de la invención se aplican mediante medios distintos de electrodeposición.

La cantidad en peso de componente (a) (polímero de poliuretano-urea) es la suma de las cantidades en peso de los componentes usados para preparar el polímero de poliuretano-urea. El prepolímero de poliuretano se obtiene preferiblemente por la reacción de los precursores (a1), (a2A), (a2B) y (a3) poliméricos y opcionalmente (a2C) y opcionalmente (a2D).

Componente a - polímero de poliuretano-urea

(a) (i) Cantidad de grupos acrilóilo

El polímero de poliuretano-urea usado para preparar las DPU de la presente invención comprende grupos acrilóilo en una cantidad de al menos 2,0 mmol por g de polímero de poliuretano-urea y preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 8,0 mmol por g de polímero de poliuretano-urea, más preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 7,0 mmol por g de polímero de poliuretano-urea e incluso más preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 6,5 mmol por g de polímero de poliuretano-urea. El polímero de poliuretano-urea usado para preparar las DPU de la presente invención preferiblemente comprende grupos acrilóilo en una cantidad de al menos 2,5 mmol por g de polímero de poliuretano-urea y preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 8,0 mmol por g de polímero de poliuretano-urea, más preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 7,0 mmol por g de polímero de poliuretano-urea e incluso más preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 6,5 mmol por g de polímero de poliuretano-urea. El polímero de poliuretano-urea usado para preparar las DPU de la presente invención más preferiblemente comprende grupos acrilóilo en una cantidad de al menos 3,0 mmol por g de polímero de poliuretano-urea y preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 8,0 mmol por g de polímero de poliuretano-urea, más preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 7,0 mmol por g de polímero de poliuretano-urea e incluso más preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 6,5 mmol por g de polímero de poliuretano-urea. El polímero de poliuretano-urea usado para preparar las DPU de la presente invención más preferiblemente comprende grupos acrilóilo en una cantidad de al menos 3,5 mmol por g de polímero de poliuretano-urea y preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 8,0 mmol por g de polímero de poliuretano-urea, más preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 7,0 mmol por g de polímero de poliuretano-urea e incluso más preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 6,5 mmol por g de polímero de poliuretano-urea. El polímero de poliuretano-urea usado para preparar las DPU de la presente invención más preferiblemente comprende grupos acrilóilo en una cantidad de al menos 4,0 mmol por g de polímero de poliuretano-urea y preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 8,0 mmol por g de polímero de poliuretano-urea, más preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 7,0 mmol por g de polímero de poliuretano-urea e incluso más preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 6,5 mmol por g de polímero de poliuretano-urea.

(a) (ii) Cantidad de grupos urea

El polímero de poliuretano-urea usado para preparar las DPU de la presente invención comprende grupos urea en una cantidad de al menos 0,35 y preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 3,0 miliequivalentes (meq) por g del polímero de poliuretano-urea. El polímero de poliuretano-urea usado para preparar las DPU de la presente invención

preferiblemente comprende grupos urea en una cantidad de al menos 0,5 y preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 3,0 miliequivalentes (meq) por g del polímero de poliuretano-urea. El polímero de poliuretano-urea usado para preparar las DPU de la presente invención preferiblemente comprende grupos urea en una cantidad de al menos 0,7 y preferiblemente en una cantidad de a lo sumo 3,0 miliequivalentes (meq) por g del polímero de poliuretano-urea. El polímero de poliuretano-urea usado para preparar las DPU de la presente invención preferiblemente comprende grupos urea en una cantidad de al menos 1,0 y preferiblemente a lo sumo 3,0 miliequivalentes (meq) por g del polímero de poliuretano-urea.

(a) Relación de NCO a OH

Los polímeros de poliuretano-urea usados para preparar las DPU presentes en la composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, de la presente invención se obtienen por (I) la reacción de al menos los siguientes precursores de poliuretano: al menos un poliisocianato (a1), dos o más polioles (a2) y al menos un compuesto (a3) reactivo con isocianato para obtener un prepolímero de poliuretano, según lo cual los precursores de poliuretano están presentes en una cantidad de manera que la cantidad total de grupos isocianato (NCO) e hidroxilo (OH) ahí esté en una relación en moles respectiva (NCO a OH) de al menos 1,35, preferiblemente al menos 1,4, más preferiblemente 1,5, lo más preferiblemente 1,6 y (II) haciendo reaccionar el prepolímero de poliuretano con un compuesto extendedor de cadena de hidrógeno activo y opcionalmente con agua para obtener el polímero de poliuretano-urea (a).

Convenientemente, la cantidad total de grupos isocianato (NCO) e hidroxilo (OH) presentes en los precursores (a1), (a2) y (a3) poliméricos es de manera que la relación en moles de NCO a OH no es mayor que 4,0, más convenientemente no mayor que 3,5, lo más convenientemente no mayor que 2,4, por ejemplo, no mayor que 2,2. Convenientemente, la cantidad total de grupos isocianato (NCO) e hidroxilo (OH) presentes en los precursores (a1), (a2) y (a3) poliméricos es de manera que la relación en moles de NCO a OH de 1,35 a 4,0, más convenientemente no mayor que 1,4 a 3,5 y lo más convenientemente de 1,5 a 2,4, por ejemplo de 1,6 a 2,2.

En una realización de las composiciones de recubrimiento acuosas de la invención, la respectiva relación de los moles totales de grupos isocianato (NCO) sobre poliisocianato de componente (a1) a los moles totales de grupos OH en todos los polioles de los componentes (a2) es preferiblemente de 1,35 a 4,0, más preferiblemente de 1,4 a 3,5.

En otra realización, todos los precursores poliméricos distintos de poliisocianato (a1) usados para preparar el polímero (a) de poliuretano-urea (tales como (a2) y (a3)) están exentos de grupos NCO.

En otra realización más, todos los precursores poliméricos distintos de los polioles (a2) usados para preparar el polímero (a) de poliuretano-urea (tales como (a1) y (a3)) están exentos de grupos OH.

Componente a1 - Poliisocianato

Preferiblemente, la cantidad de poliisocianatos (a1) es de 20 % a 60 %, más preferiblemente de 35 % a 50% en peso de la cantidad total de los componentes (a) y (b). Convenientemente, el componente (a1) comprende diisocianato de isoforona (también referido como IPDI o (isocianatometil)-1,3,3-trimetil-ciclohexano). Convenientemente, el componente (a1) comprende IPDI en una cantidad de al menos 30 partes en peso, más convenientemente ≥ 50 partes en peso, lo más convenientemente ≥ 70 partes en peso, donde el peso total de componente (a1) es 100 partes en peso.

Componente a2 - Polioles

Componente a2A - Poliol aniónico A

Preferiblemente, la cantidad de poliol aniónico A (componente (a2A)) es de 2 % a 10 %, más preferiblemente de 3 % a 7% en peso de la cantidad total de los componentes (a) y (b). El poliol aniónico A comprende al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico. Como se usa en la presente memoria, grupo dispersante potencialmente aniónico significa un grupo que, en las condiciones relevantes, puede ser convertido en un grupo aniónico por formación de sal. Convenientemente, el poliol aniónico A comprende un resto hidrocarbonado C_{1-10} lineal con al menos dos grupos hidroxilo en el mismo y opcionalmente uno o más grupos carboxi (o derivados de los mismos) en el mismo, más convenientemente el poliol aniónico A comprende un resto hidrocarbonado C_{1-10} lineal con dos grupos hidroxilo, más convenientemente el poliol aniónico A es ácido dimetilolpropiónico (DMPA, por sus siglas en inglés) y/o derivados del mismo (por ejemplo, sales).

El poliol aniónico A (componente (a2A)) puede tener una temperatura de transición vítrea (T_g) (por ejemplo, medida como se describe en la presente memoria mediante DSC) en un amplio intervalo y, por ejemplo, puede tener una T_g mayor que la preferida en la presente memoria para poliéter poliol B y/o poliol C reactivo con NCO de alto PM.

Componente a2B - Poliéter poliol B

El poliéter poliol B (componente (a2B)) puede ser lineal, por ejemplo, puede comprender un poliéter diol lineal

preferiblemente con un índice de hidroxilo mayor que 56 mg de KOH/g, más preferiblemente mayor que 100 mg de KOH/g. Preferiblemente, la cantidad de poliéter poliol B (componente (a2B)) es de 3,5 % a 20 %, más preferiblemente de 5 % a 15% en peso de la cantidad total de los componentes (a) y (b). Convenientemente, el poliéter poliol B presenta un peso molecular promedio numérico (Mn) mayor que, o igual a, 500 Dalton y menor que, o igual a, 2000 Dalton. Preferiblemente, el poliéter poliol B presenta un peso molecular promedio numérico (Mn) ≥ 600 Dalton. Ventajosamente, el poliéter poliol B presenta un peso molecular promedio numérico (Mn) menor que, o igual a, 1500 Dalton, más ventajosamente ≤ 1200 Dalton. Convenientemente, el poliéter poliol B presenta un peso molecular promedio numérico (Mn) de 500 Dalton a 1500 Dalton, más convenientemente de 600 Dalton a 1200 Dalton. El peso molecular promedio numérico se determina multiplicando la funcionalidad OH del poliol por el peso equivalente del poliol. La funcionalidad OH del poliol la determina el proveedor del poliol. En el caso de que el poliol sea un diol, la funcionalidad OH es 2. El peso equivalente del poliol se calcula dividiendo 56 100 por el índice OH del poliol. El índice OH del poliol se mide por valoración de una masa conocida de poliol según ASTM D4274 y se expresa como mg de KOH/g.

Los poliéter polioles B preferidos son poliéter dioles que comprenden preferiblemente polialquilenglicol (tales como polipropilenglicol (PPG) y/o polietilenglicol (PEG)); politetrahydrofurano (también conocido como poliTHF, pTHF, politetrametileno éter glicol y/o PTMEG) y/o cualquiera de esa clase de poliéter dioles comercialmente disponibles en DuPont con la marca registrada Cerenol™. Convenientemente, el poliéter poliol B se selecciona del grupo que consiste en PPG, PEG, pTHF y mezclas de los mismos, más convenientemente PPG y/o pTHF, lo más convenientemente pTHF y, por ejemplo, los grados de pTHF comercialmente disponibles (por ejemplo, en BASF) con las denominaciones comerciales pTHF650, pTHF1000 y/o pTHF2000 donde los sufijos numéricos indican el peso molecular promedio numérico (Mn) aproximado de cada pTHF en Dalton. Según la bibliografía, el pTHF 650 presenta una Tg de aproximadamente -81 °C y tanto pTHF1000 como pTHF2000 presentan una Tg de aproximadamente -77 °C. Convenientemente, cualesquiera de estos poliéter polioles también pueden ser dioles y/o ser lineales.

El poliéter poliol B (componente (a2B)) preferido presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) (por ejemplo, medida como se describe en la presente memoria mediante DSC) menor que menos 30 °C, convenientemente menor que menos 45 °C, más convenientemente menor que menos 55 °C y lo más convenientemente menor que menos 70 °C.

Componente a2C - Poliol C reactivo de NCO de alto PM

Preferiblemente, la cantidad del poliol C reactivo de NCO de alto PM (componente (a2C)), opcional, es hasta un 10 % en peso de la cantidad total de los componentes (a) y (b). Convenientemente, el poliol C reactivo de NCO de alto PM está presente en una cantidad de al menos una cantidad traza, más preferiblemente al menos 0,1 %, lo más preferiblemente al menos 0,2% en peso de la cantidad total de los componentes (a) y (b). Convenientemente, el poliol C reactivo de NCO de alto PM está presente en una cantidad de desde una cantidad traza de un 20 %, más convenientemente de 0,1 % a 20 %, lo más convenientemente de 0,2 % a 10 % en peso de la cantidad total de los componentes (a) y (b). Convenientemente, el poliol C reactivo de NCO de alto PM presenta un peso molecular promedio numérico (Mn) ≥ 700 Dalton. Ventajosamente, el poliol C reactivo de NCO de alto PM presenta un peso molecular promedio numérico (Mn) menor que, o igual a, 2000 Dalton, más ventajosamente ≤ 1500 Dalton. Convenientemente, el poliol C reactivo de NCO de alto PM presenta un peso molecular promedio numérico (Mn) de 500 Dalton a 2000 Dalton, más convenientemente de 700 Dalton a 1500 Dalton. Los polioles C reactivos de NCO de alto PM preferidos son dioles C reactivos de NCO de alto PM. El peso molecular promedio numérico se determina como se describió anteriormente. En una realización de la presente invención se prefiere que el poliol C reactivo de NCO de alto PM (componente (a2C)) esté sustancialmente exento de, preferiblemente exento de, cualquier grupo funcional acrilóilo que pueda ser copolimerizado en la reacción de curado. Como se usa en la presente memoria, una cantidad traza indica una cantidad de un ingrediente que es suficiente para ser detectada por medios analíticos convencionales y que también imparte propiedades debido a la presencia del ingrediente que son suficientes para ser detectadas en la composición resultante (comparado con una composición idéntica de otro modo sin ese ingrediente).

Componente a2D - Poliol C reactivo de NCO de bajo PM

Preferiblemente, la cantidad del poliol D reactivo de NCO de bajo PM, opcional, de componente (a2D) es hasta 10 %, más preferiblemente ≤ 5 % en peso de la cantidad total de los componentes (a) y (b). Convenientemente, el poliol D reactivo de NCO de bajo PM está presente en una cantidad de al menos 0,1 %, más preferiblemente al menos 0,5 %, lo más preferiblemente al menos 1 % en peso de la cantidad total de los componentes (a) y (b). Convenientemente, el poliol D reactivo de NCO de bajo PM está presente en una cantidad de 0,1 % a 20 %, más convenientemente de 0,5 % a 10 %, lo más convenientemente de 1 % a 5 % en peso de la cantidad total de los componentes (a) y (b). Convenientemente, el poliol D reactivo de NCO de bajo PM presenta un peso molecular promedio numérico (Mn) de al menos 50, más convenientemente ≥ 100 Dalton. Ventajosamente, el poliol D reactivo de NCO de bajo PM presenta un peso molecular promedio numérico (Mn) menor que 500 Dalton, más ventajosamente ≤ 400 , lo más ventajosamente ≤ 350 Dalton. El peso molecular promedio numérico se determina como se describió anteriormente.

Convenientemente, el polioli D reactivo de NCO de bajo PM presenta un peso molecular promedio numérico (Mn) de 50 Dalton a 400 Dalton, más convenientemente de 100 Dalton a 350 Dalton. En una realización de la presente invención se prefiere enormemente que el polioli D reactivo de NCO de bajo PM de componente (a2D) comprenda hexanodiol, que también puede actuar como un agente de extensión.

- 5 El polioli D reactivo de NCO de bajo PM (componente (a2D)) preferido son dioles, son más preferidos dioles de cadena corta, es decir, que tienen de 1 a 10 átomos de carbono y dos grupos hidroxilo.

- 10 El polioli D reactivo de NCO de bajo PM (componente (a2D)) puede tener una temperatura de transición vítrea (Tg) (por ejemplo, medida como se describe en la presente memoria mediante DSC) en un amplio intervalo y, por ejemplo, puede presentar una Tg mayor que la preferida en la presente memoria para poliéter polioli B y/o C.

Componente a3 - Componente reactivo de NCO

- 15 (a3) La cantidad de compuestos reactivos con isocianato es del 5 % al 60 % en peso de la cantidad total de los componentes (a) y (b). Los compuestos (a3) reactivos con isocianato son compuestos que tienen un promedio menor que 1,2 grupos reactivos con isocianato (preferiblemente menor que, o igual a, 1,0 grupo reactivo de NCO) y un promedio de al menos un grupo acrilóilo, siendo los compuestos (a3) distintos de (a2A), (a2B), (a2C) y (a2D).

- 20 La cantidad de componente (a3) reactivo de NCO es hasta 60 %, preferiblemente ≤ 40 %, más preferiblemente ≤ 30 % en peso de la cantidad total de los componentes (a) y (b). El componente a3 reactivo de NCO está presente en una cantidad de al menos 5 %, convenientemente al menos 10 %, más convenientemente al menos 15 % en peso de la cantidad total de los componentes (a) y (b). El componente a3 reactivo de NCO está presente en una cantidad de 5 % a 60 %, convenientemente de 10 % a 40 %, más convenientemente de 15 % a 30 % en peso de la cantidad total de los componentes (a) y (b).

Este componente a3 reactivo de NCO no es ninguno de los componentes (a2A), (a2B), (a2C) y (a2D).

- 25 Se requiere que este componente reactivo de NCO presente un promedio menor que 1,2 grupos que sean reactivos con isocianato. Grupos reactivos de NCO adecuados comprenden, por ejemplo, grupos hidroxilo y amino. Se apreciará que el componente reactivo de NCO puede comprender una mezcla de diferentes componentes, como, por ejemplo, el componente a3 puede ser de por sí una mezcla polimérica preparada por un procedimiento de polimerización, de manera que la cantidad de grupos reactivos de NCO por componente pueda expresarse como un promedio y no será necesariamente un número entero. También se apreciará que es posible que el componente reactivo de NCO pueda comprender cantidades bajas de componentes que tengan más de un grupo reactivo de NCO en los mismos (así como también componentes sin grupos reactivos de NCO en los mismos), siempre que el grado promedio de funcionalidad de los grupos reactivos de NCO sobre el componente a3 sea bajo ($< 1,2$). Sin embargo, en una realización preferida de la presente invención el componente reactivo de NCO presenta un promedio menor que, o igual a, 1,0 grupo que sea reactivo con isocianato y más preferiblemente presenta cantidades bajas o cero (por ejemplo, mayor que 20 % convenientemente no mayor que 10 %, más convenientemente < 5 %, lo más convenientemente < 2 % en peso, por ejemplo, están exentos) de los componentes que comprenden más de un grupo en los mismos que reaccionen con isocianato. Convenientemente, el componente reactivo de NCO presenta un promedio de grupos reactivos de NCO de 0,5 a 0,8. Cuando el promedio de grupos reactivos de NCO es menor que 1, se apreciará que el componente a3 pueda comprender una proporción de los componentes que no contengan ningún grupo reactivo de NCO. Cuando el promedio de grupos reactivos de NCO es 1, esto comprende las alternativas de que el componente a3 sea una mezcla de componentes con diferentes grados de funcionalidad y también en el caso de que el componente a3 consista en un solo componente con un grupo reactivo de NCO en el mismo.

- 45 En una realización de la presente invención se prefiere enormemente que el componente a3 insaturado reactivo de NCO comprenda al menos un 80 % (más preferiblemente al menos un 90 %, incluso más preferiblemente al menos un 95 %, lo más preferiblemente al menos un 98 %, por ejemplo un 100 %) en peso de componente a3 de los componentes que tienen al menos un grupo funcional acrilóilo que puede ser copolimerizado en la reacción de curado y contiene grupos reactivos con isocianato que están presentes en un grado promedio de funcionalidad no mayor que 1,2, más preferiblemente $\leq 1,0$, lo más preferiblemente de 0,5 a 0,8 por mol de componente E insaturado reactivo de NCO.

- 50 Los ejemplos de componente a3 insaturado reactivo de NCO son monómeros acrílicos y/o de acrilato con funciones monohidroxilo y/o triacrilato de pentaeritritol (PETIA, por sus siglas en inglés).

- 55 En una realización de la invención el componente a3 insaturado reactivo de NCO comprende un compuesto acrilado que contiene un grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato. Este componente de la presente invención incluye compuestos que comprenden al menos una función insaturada tal como grupo acrílico y una función nucleofílica capaz de reaccionar con isocianato, preferiblemente un grupo hidroxilo. Se prefieren acrilóil monohidroxilcompuestos, más en particular poli acrilóil monohidroxilcompuestos. Se prefieren en particular acrilatos. Los compuestos útiles para componente a3 incluyen los productos de esterificación de polioles alifáticos y/o aromáticos con ácido acrílico que tienen una funcionalidad hidroxilo promedio residual de aproximadamente 1.

También se prefieren los productos de esterificación parcial de ácido acrílico con polioles tri-, tetra-, penta- o hexahídricos o mezclas de los mismos. En este contexto, también es posible usar productos de reacción de dichos polioles con óxido de etileno y/u óxido de propileno o mezclas de los mismos o productos de reacción de dichos polioles con lactonas, que se añaden a estos polioles en una reacción de abertura de anillo. Los ejemplos de lactonas adecuadas son [gamma]-butirolactona y, en particular [delta]-valerolactona y [épsilon]-caprolactona. Estos polioles modificados o no modificados se esterifican parcialmente con ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos hasta que se alcanza la funcionalidad de hidroxilo residual deseada.

Componente b - Componente insaturado no reactivo de NCO

La DPU presente en la composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, de la invención se obtiene opcionalmente combinando el polímero de poliuretano-urea (componente (a)) con el componente (b) opcional que es un compuesto etilénicamente insaturado multifuncional que en las condiciones de la reacción de preparación de polímero de poliuretano-urea es sustancialmente no reactivo con grupos isocianato (también referido en la presente memoria como componente insaturado no reactivo con NCO).

En el caso de que esté presente, la cantidad de componente a3 insaturado no reactivo con NCO comprende hasta un 40 %, preferiblemente ≤ 35 %, más preferiblemente ≤ 30 % en peso de la cantidad total de los componentes (a) y (b). En el caso de que esté presente, el componente a3 insaturado no reactivo con NCO está presente en al menos una cantidad traza, convenientemente en una cantidad de al menos un 0,1 %, convenientemente al menos un 5 %, más convenientemente al menos un 10 % en peso, de la cantidad total de los componentes (a) y (b). Convenientemente, el componente a3 insaturado no reactivo con NCO puede estar presente en una cantidad de 0,1 % a 40 %, convenientemente de 5 % a 35 %, más convenientemente de 10 % a 30 % en peso de la cantidad total de los componentes (a) y (b).

Componente c - Agente neutralizante

Cualquier agente neutralizante adecuado, como aminas (terciarias) o amoníaco, conocido en la técnica puede ser adecuado para uso en la presente memoria. En una composición de recubrimiento acuosa preferida de la invención, el prepolímero terminado en isocianato puede ser neutralizado con una sal metálica y/o amoníaco.

Compuesto extendedor de cadena de hidrógeno activo

Cualquier extendedor de cadena conocido en la técnica puede ser adecuado para uso en la presente memoria, tales como los descritos en la patente de EE. UU. 2007141264 para recubrimientos vinílicos de uretano de resistencia a las manchas en la página 7, línea 26 a la página 8, línea 12, cuyo contenido se incorpora por la presente como referencia.

El compuesto extendedor de cadena de hidrógeno activo es preferiblemente un aminoalcohol, una diamina o poliamina primaria o secundaria, alifática, alicíclica, aromática, aralifática o heterocíclica (es decir, con 3 o más grupos amino) o hidrazina o una hidrazina sustituida o una polihidrazida (preferiblemente una dihidrazida).

Los ejemplos de extendedores de cadena útiles en la presente memoria incluyen etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, propilendiamina, butilendiamina, hexametildiamina, ciclohexilendiamina, piperazina, 2-metilpiperazina, fenilendiamina, tolulendiamina, xililendiamina, tri(2-aminoetil)amina, 3,3-dinitrobenzidina, 4,4'-diaminodifenilmetano, metanodiamina, m-xilendiamina, isoforonadiamina y aductos de dietilentriamina con acrilato o sus productos hidrolizados. También materiales tales como la hidrazina (por ejemplo, en la forma de su monohidrato), azinas tales como azina de acetona, hidrazinas sustituidas tales como, por ejemplo, dimetilhidrazina, 1,6-hexametilen-bis-hidrazina, carbodihidrazina, dihidrazidas de ácidos dicarboxílicos y ácido sulfónicos tales como dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido isoftálico, hidrazidas preparadas haciendo reaccionar lactonas con hidrazina tal como hidrazida gamma-hidroxilbutírica, bis-semicarbazida y ésteres carbónicos de bis-hidrazida de glicoles. Otra clase adecuada de extendedores de cadena son los denominados compuestos de "Jeffamine" con una funcionalidad de 2 o 3 (disponibles en Huntsman). Estos son poli(óxido de propileno) (PPO) o di- o triaminas a base de PEO, por ejemplo "Jeffamine" T403 y "Jeffamine" D-400.

Preferiblemente, el compuesto extendedor de cadena de hidrógeno activo es, o incluye, hidrazina (normalmente en la forma de su monohidrato) o una di- o triamina (normalmente una diamina) de peso molecular por debajo de 300. Se prefieren extendedores de cadena de hidrógeno activo solubles en agua.

Puede usarse agua misma como extendedor de cadena indirecto debido a que convertirá lentamente algo de los grupos diisocianato terminales del prepolímero en grupos amino (mediante grupos ácido carbámico inestables) y las moléculas de prepolímero modificadas experimentarán entonces extensión de cadena. Sin embargo, esto es muy lento comparado con la extensión de cadena usando los extendedores de cadena de hidrógeno activo.

Mc (peso molecular promedio entre reticulaciones)

El peso molecular de los restos entre reticulaciones a lo largo de las cadenas poliméricas puede calcularse a partir del Mc. Un bajo Mc se debe a una gran proporción de los grupos etilénicamente insaturados que son "C=C en

cadena" y por consiguiente un menor M_c da como resultado un polímero más frágil y menos flexible. Por ejemplo, se conoce [por ejemplo, la patente europea EP 0753531 y el párrafo 0008 de la patente de EE. UU. 2009-0269589 (Bayer)] que los epoxiacrilatos producen películas frágiles después de curado por radiación. Se cree que esto se debe a la mayor proporción de grupos $C=C$ "en cadena".

- 5 Los polímeros preferidos de poliuretano-urea usados en la presente invención tienen un peso molecular promedio de las regiones poliméricas entre los enlaces de reticulación (indicado M_c) mayor que, o igual a, 50 Dalton, más preferiblemente ≥ 100 Dalton, lo más preferiblemente ≥ 150 Dalton. Ventajosamente, los polímeros de poliuretano-urea presentan M_c menor que, o igual a, 750 Dalton, más ventajosamente ≤ 600 Dalton, lo más ventajosamente ≤ 450 Dalton. Convenientemente, los polímeros de poliuretano-urea tienen M_c de 50 Dalton a 750 Dalton, más
10 convenientemente de 100 Dalton a 600 Dalton, lo más convenientemente de 150 Dalton a 450 Dalton.

El valor M_c procede directamente de la cantidad total de dobles enlaces en un polímero así mientras este puede ser un parámetro útil para medir y controlar el valor de M_c es sólo un factor opcional que puede ser usado opcionalmente para conseguir los objetivos de la presente invención.

Relación de " α (alfa) - ω (omega)" $C=C$ frente a $C=C$ "en cadena"

- 15 Sin desear estar ligados a ningún mecanismo, se cree que las composiciones de recubrimiento curables por radiación de la presente invención pueden presentar una mayor proporción de los grupos etilénicamente insaturados situados en los extremos de las cadenas poliméricas (también indicado en la presente memoria como "alfa-omega" $C=C$ y/o " α - ω " $C=C$ comparado con grupos etilénicamente insaturados que estén en el medio de las cadenas poliméricas (también indicado en la presente memoria como $C=C$ "en cadena"). Como los grupos insaturados están
20 más presentes en el extremo de la cadena polimérica (y/o en la forma de un diluyente), se cree que la DPU resultante se reticula de una manera más heterogénea que las DPU de la técnica anterior. Así las DPU de la invención pueden comprender dominios de polímero duro con una concentración muy alta de dobles enlaces que se conectan mediante cadenas flexibles de poliuretano saturado completamente. Comparado con polímeros conocidos con un valor similar de M_c , se cree que las DPU de la invención tendrán una separación más pronunciada entre los
25 dominios reticulados y los dominios flexibles que mejorarán así adicionalmente la flexibilidad.

- Por lo tanto, las composiciones preferidas de la presente invención comprenden grupos etilénicamente insaturados en el caso de que la proporción (cuando se mide por relación molar) de "alfa-omega" $C=C$ a $C=C$ "en cadena" es al menos 1 (es decir, "alfa-omega" $C=C$ está en exceso), más preferiblemente la respectiva relación molar (alfa-omega a en cadena) es al menos 3, incluso más preferiblemente al menos 5, lo más preferiblemente al menos 10. En una
30 realización, las composiciones de la presente invención son predominantemente alfa-omega funcionales.

Un aspecto más de la presente invención comprende un método de recubrimiento de un sustrato que comprende las etapas de:

- (I) aplicar una composición de recubrimiento acuosa de la invención a un sustrato para formar un recubrimiento en el mismo
35 (II) exponer el recubrimiento de la etapa (I) a radiación (tal como radiación ultravioleta o radiación de haz de electrones) para curar el recubrimiento. Preferiblemente, la radiación aplicada es radiación ultravioleta.

Otro aspecto más de la presente invención proporciona un sustrato recubierto curado por radiación obtenido por el método de recubrimiento de la invención.

- Preferiblemente, los recubrimientos curados de la invención son suficientemente flexibles para pasar un ensayo de flexión (como se describe en la presente memoria) con una barra con un diámetro menor que, o igual a, 40 mm, más
40 preferiblemente ≤ 35 mm, lo más preferiblemente ≤ 30 mm.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para preparar la composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- 45 (I) hacer reaccionar al menos los siguientes precursores de poliuretano: un poliisocianato (a1), dos o más polioles (a2) y un compuesto (a3) reactivo con isocianato, donde la cantidad total de grupos isocianato e hidroxil presentes en los precursores (a1), (a2) y (a3) poliméricos están en una relación molar respectiva de al menos 1,35, donde:

(a1) la cantidad de poliisocianatos (a1) es del 10 % al 80 % en peso;

- 50 (a2) siendo los dos o más polioles un poliol aniónico A, un poliéter poliol B y opcionalmente un poliol C reactivo de NCO de alto PM y opcionalmente un poliol D reactivo de NCO de bajo PM donde:

(a2A) el poliol aniónico A es al menos un poliol reactivo con isocianato que comprende al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico y donde la cantidad de poliol aniónico A

es del 1 % al 15 % en peso;

(a2B) el poliéter poliol B es al menos un poliéter poliol reactivo con isocianato con un peso molecular promedio numérico (Mn) de 500 Dalton a 2000 Dalton, donde el poliéter poliol B es distinto del poliol aniónico A y donde la cantidad de poliéter poliol B es del 3 % al 30 % en peso;

5 (a2C) el poliol C reactivo de NCO de alto PM, opcional, es al menos un poliol reactivo con isocianato con un peso molecular promedio numérico (Mn) de al menos 500 Dalton; donde el poliol C reactivo de NCO de alto PM es distinto de poliol aniónico A y poliéter poliol B y donde la cantidad de poliol C reactivo de NCO de alto PM (en el caso de que esté presente) es hasta un 20 % en peso;

10 (a2D) el poliol D reactivo de NCO de bajo PM, opcional, es al menos un poliol reactivo con isocianato con un peso molecular promedio numérico (Mn) menor que 500 Dalton; donde el poliol D reactivo de NCO de bajo PM es distinto de poliol aniónico A, poliéter poliol B y poliol C reactivo de NCO de alto PM y donde la cantidad de poliol D reactivo de NCO de bajo PM (en el caso de que esté presente) es hasta un 20 % en peso;

15 (a3) los compuestos reactivos con isocianato son compuestos que tienen un promedio menor que 1,2 grupos reactivos con isocianato y un promedio de al menos un grupo acrílico, siendo los compuestos distintos de (a2A), (a2B), (a2C) y (a2D) y donde la cantidad de compuesto reactivo con isocianato es del 5 % al 60 % en peso; obteniéndose de ese modo un prepolímero de poliuretano

20 (II) añadir un agente neutralizante para neutralizar el prepolímero de poliuretano para obtener un prepolímero de poliuretano neutralizado;

(III) dispersar el prepolímero de poliuretano neutralizado en agua (es decir, añadiendo agua al prepolímero de poliuretano de la etapa (II) y/o añadir el prepolímero de poliuretano de la etapa (II) a agua) para obtener una dispersión y

25 (IV) añadir un compuesto extendedor de cadena de hidrógeno activo a la dispersión para obtener un polímero (a) de poliuretano-urea con:

(i) una funcionalidad acrílica al menos 2,0 mmol por g del polímero de poliuretano-urea y

(ii) grupos urea presentes en una cantidad de al menos 0,35 miliequivalentes (meq) por g del polímero de poliuretano-urea,

30 según lo cual el procedimiento comprende además mezclar el producto obtenido de la etapa (I), (II), (III) y/o (IV) (preferiblemente el producto obtenido de la etapa (I) y/o (IV)) con un compuesto etilénicamente insaturado multifuncional no reactivo con isocianatos (b) en tal cantidad que la cantidad total de (b) en la composición de recubrimiento curable por radiación sea del 0 % al 40 % en peso,

35 donde el % en peso de los componentes (a1), (a2A), (a2B), (a2C), (a2D), (a3) y (b) se calcula basándose en que el total de los componentes (a) y (b) es el 100 %.

Definiciones

Curado por radiación

Curar por radiación (y términos relacionados tales como curado por radiación y/o curable por radiación) se refiere a un método para curar y/o a la polimerización por exposición de un material a energía radiante tal como radiación actínica y/o ionizante. El curado por radiación puede conseguirse con o sin oxígeno (aire) y/o iniciador. La radiación ionizante es radiación electromagnética (por ejemplo, rayos gamma o rayos X) o en forma de partículas (por ejemplo, haz de electrones (HE)) que es suficientemente energética para formar iones y/o radicales en el material irradiado y así iniciar la polimerización de los monómeros y/o la reticulación de los polímeros sin añadir fotoaditivo (tal como fotosensibilizante y/o fotoiniciador). Las fuentes adecuadas de radiación ionizante en forma de partículas comprenden: aceleradores de electrones (tales como aceleradores de Van der Graaff), aceleradores lineales, transformadores resinosos y materiales radiactivos (tales como cobalto 60 o estroncio 90). Los electrones de energías de 50 KeV a 300 KeV son particularmente adecuados. Las fuentes adecuadas de radiación ionizante electromagnética comprenden cualquier radiación que emita de longitudes de onda, por ejemplo, de 10-3 angstroms (Å) ($\approx 0,1$ pm) a 2000 Å (≈ 200 nm), tales como máquinas de rayos X, lámparas de ultravioleta de vacío (por ejemplo, arcos de xenón o de kriptón).

Radiación actínica indica luz ultravioleta (UV) o visible (preferiblemente predominantemente en la región ultravioleta) que iniciará reticulación y/o polimerización sustancial sólo cuando tenga lugar irradiación en presencia de un fotoaditivo (fotosensibilizador y/o fotoiniciador). Las fuentes adecuadas de radiación actínica presentan longitudes de onda menores que 700 nanómetros, preferiblemente de 180 nanómetros a 440 nanómetros, más preferiblemente de

200 nm a 400 nm y pueden producirse por fuentes UV comercialmente disponibles tales como lámparas de vapor de mercurio, lámparas de arco de mercurio, lámparas de arco de carbono, lámparas de filamento de tungsteno, lámparas solares y láseres (tales como He-Cd y Ar).

- 5 También se refiere como un curado por radiación manual, breve, en la presente memoria, como curado por UV y/o HE en el caso de que el curado por UV pueda considerarse que represente el curado por radiación por cualquier radiación actínica de composiciones donde esté presente fotoaditivo y puede considerarse que el curado por HE representa curado por radiación por cualquier radiación ionizante de composiciones donde esté ausente fotoaditivo.

- 10 La cantidad de radiación necesaria para curar una determinada composición de recubrimiento depende de muchos factores tales como el ángulo de exposición a la radiación, el espesor del recubrimiento, la velocidad de paso pasada la fuente de radiación, la cantidad de grupos polimerizables en la composición y la presencia o ausencia de fotoaditivo. Para cualquier composición determinada, la experimentación de rutina es el mejor método para determinar la cantidad y la duración de la radiación requerida para curar completamente un recubrimiento. Sin embargo, típicamente puede efectuarse curado por UV en una dosis de desde 0,2 J/cm² a 1,0 J/cm², por ejemplo 0,4 J/cm².

15 **Métodos de ensayo**

A menos que se indique de otro modo, todos los ensayos en la presente memoria se llevan a cabo en condiciones estándar como se define en la presente memoria.

Valoración del recubrimiento

- 20 En el caso de que se indique en algunos de los ensayos anteriores, la realización de un recubrimiento puede valorarse por valoración del daño al recubrimiento. El daño se valora preferiblemente midiendo el porcentaje en peso del recubrimiento dejado en el sustrato después del ensayo, pero también puede evaluarse el recubrimiento de manera visual usando la escala de clasificación a continuación donde 5 es lo mejor y 1 es lo peor:

5 = muy bueno; sin daño o degradación/decoloración visible;

4 = sólo un ligero daño o turbidez/coloración visible;

- 25 3 = claro daño o turbidez/coloración;

2 = recubrimiento parcialmente disuelto/dañado;

1 = muy deficiente; recubrimiento completamente disuelto/dañado.

Muchas otras realizaciones con variaciones de la invención serán evidentes para los expertos en la materia y se tienen que considerar esas variaciones dentro del amplio alcance de la presente invención.

- 30 Algunos aspectos de la invención y características preferidas de los mismos se proporcionan en las reivindicaciones en la presente memoria.

Ejemplos

La presente invención se describirá ahora con detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes que sólo son un modo de ilustración.

- 35 Como puede observarse en el ejemplo de trabajo y el ejemplo comparativo, los resultados de la aplicación son significativamente mejores para el diol de menor peso molecular, aunque el diol polimérico blando de la concentración total es similar.

Componentes y abreviaturas usados:

IPDI = Diisocianato de isoforona disponible en Bayer

- 40 HDI = Diisocianato de hexametileno de Bayer

DMPA = Ácido dimetilolpropiónico disponible en Perstorp poliols

PoliTHF650 = Politetrametileno éter glicol, índice de OH = 170 mg de KOH/g disponible en BASF

PoliTHF1000 = Politetrametileno éter glicol, índice de OH = 112,5 mg de KOH/g disponible en BASF

- 45 PoliTHF2900 = Politetrametileno éter glicol, índice de OH = 39 mg de KOH/g disponible en Mitsubishi Chemical Europe

TEA = trietilamina disponible en Arkema

Peta = Triacrilato de pentaeritritol Agisyn 2884, índice de OH = 115 mg de KOH/g, disponible en AGI

PET5PO3A = Etermer 2321, índice de OH = 87,5 mg de KOH/g, disponible en Eternal

DiTMPTA = Agisyn 2887, índice de OH = 122 mg de KOH/g, disponible en AGI

HEA = Acrilato de 2-hidroxietilo disponible en ECEM European Chemical Marketing bv

5 HEMA = Metacrilato de 2-hidroxietilo disponible en Evonik

BHT = hidroxilotolueno butilado disponible en Brenntag

Hidrazina = Hidrazina hidratada disponible en Arkema

TMP3EOTA = Agisyn 2838 disponible en AGI

Disponyl AFX4030 = Tensioactivo no iónico disponible en BASF

10 Ionol cp = 2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol disponible en Brenntag

Dabco T-9 = catalizador de estaño suministrado por AirProducts

Ejemplo 1: Preparación de una dispersión de poliuretano

15 Se cargó un matraz de 2000 cm³ provisto de termómetro y agitador de hélice con los componentes DMPA (27,0 g), pTHF650 (60,0 g), PetiA (283,5 g), IPDI (188,04 g), HDI (20,9) e Ionol cp (0,64 g). Se calentó la reacción a 50 °C. Después se añadieron 0,08 g de Dabco T-9. Después de que se completara la exoterma se mantuvo la reacción a 85 °C durante 120 minutos. El contenido de NCO del prepolímero terminado en isocianato resultante fue el 5,5 % (teóricamente 5,6 %). Se dejó enfriar el prepolímero a 80 °C y se añadió TEA (20,4 g).

Se realizó una dispersión del prepolímero terminado en isocianato resultante alimentando 517 gramos de la mezcla de prepolímero resultante en 30 minutos a agua desionizada (921,4 g) que contenía AFX4030 (16,7 g).

20 Se controló la temperatura de la dispersión entre 25 °C y 35 °C. Se añadió hidrazina (14,7 g) después de que se completara la alimentación.

La dispersión de poliuretano resultante presentó las siguientes especificaciones: un contenido de sedimentos de 0,02 %, un pH de 7,4 y una viscosidad de brookfield a 25 °C de 14 mPas (medido a 25 °C con un viscosímetro Brookfield LVT usando un eje número 1 a 3 rad/s (30 rpm)).

25 Ejemplo comparativo 1: Preparación de una dispersión de poliuretano

30 Se cargó un matraz de 2000 cm³ provisto de un termómetro y agitador de hélice con los componentes DMPA (27,0 g), pTHF2900 (60,0 g), PetA (303,0 g), IPDI (188,04 g), HDI (20,9) e Ionol cp (0,64 g). Se calentó la reacción a 50 °C. Después se añadieron 0,08 g de Dabco T-9. Después de que se completara la exoterma, se mantuvo la reacción a 85 °C durante 120 minutos. El contenido de NCO del prepolímero terminado en isocianato resultante fue 6,0 % (teóricamente 6,0 %). Se dejó enfriar el prepolímero a 80 °C y se añadió TEA (20,4 g).

Se realizó una dispersión del prepolímero terminado en isocianato resultante alimentando 517 g de la mezcla de prepolímero resultante en 30 minutos a agua desionizada (921,4 g) que contenía AFX4030 (16,7 g).

Se controló la temperatura de la dispersión entre 25 °C y 35 °C. Se añadió hidrazina (16,2 g) después de que se completara la alimentación.

35 La dispersión de poliuretano resultante presentó las siguientes especificaciones: un contenido de sedimentos de 0,03 %, un pH de 7,8 y una viscosidad de Brookfield a 25°C de 16 mPas (medido a 25 °C con un viscosímetro Brookfield LVT usando un eje número 1 a 3 rad/s (30 rpm)).

40 En el ejemplo 2 a 4 y el ejemplo comparativo 2 y 3, se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 1 excepto que se usaron diferentes cantidades y diferentes constituyentes. Estas cantidades y los componentes se especifican a continuación en la tabla 1. Para el ejemplo 4, se añadió un 10 % en peso (relativo al contenido de sólidos de la dispersión) TMP3EOTA al ejemplo 2. A menos que se especifique de otro modo, las cantidades de los diferentes componentes se expresan en gramos. Las propiedades de las composiciones resultantes se representan en las tablas 2 y 3.

Tabla 1

	Comp.	Ej. 1	Ej. comp. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3
IPDI	a1	188,0	188,0	157,7	222,4	285,1	289,2
HDI	a1	20,9	20,9	17,5		31,7	32,1
DMPA	a2A	27,0	27,0	27,0	27,0	30,0	30,0
pTHF650	a2B	60,0		48,0		138,0	145,0
pTHF1000	a2B				90		
pTHF2900	-		60,0				
PETA*	a3	283,5	303,0				
PET5PO3A	a3			348,8			
DiTMPTA	a3				254,7		
HEA	a3						102
HEMA	a3					114	
BHT		0,64	0,64	0,64	0,64	0,96	0,96
Dabco T-9		0,08	0,08	-	-	0,16	0,16
TEA	c	20,4	20,4	20,4	20,4	22,6	22,6
Prepolímero de PU neutralizado		517	517	517,0	517,0	519,0	519,0
Agua		848,6	849,5	895,2	921,6	932,8	933,7
AFX4030		16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7
Hidrazina	d	14,7	16,2	8,5	13,3	21,4	21,7
*PETA es una combinación de triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol. El índice de hidroxilo de PETA usado para preparar los ejemplos anteriores fue 116 mg de KOH/g. Esto se usó para determinar la respectiva relación de triacrilato de pentaeritritol a tetraacrilato de pentaeritritol en el PETA usado en la tabla 1 como 62:38.							

Tabla 2

	Ej. 1	Ej. comp. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. 4
pH	7,4	7,8	7,9	7,6	7,6	7,4	7,6
Sedimento [%]	0,02	0,03	<0,05	0,2	0,05	0,05	<0,05
Viscosidad [mPas]	14	16	61	12	50	42	84
Funcionalidad de acrilóilo (mmol/g de polímero de poliuretano-urea)	5,1	5,3	3,0	3,1	0	1,5	3,0
% NCO [%] prepolímero	5,46	6,04	3,17	5,01	8,00	8,11	3,17
NCO/OH [-]	1,7	1,8	1,5	1,8	1,7	1,7	1,5
Contenido de urea [meq/g de polímero de poliuretano-urea]	1,24	1,36	0,71	1,11	1,76	1,78	0,71

- 5 Las DPU preparadas como se describe en la presente memoria se aplicaron como recubrimientos y se curaron por radiación UV y se analizaron la resistencia a las manchas y la flexibilidad de los recubrimientos curados como se describe a continuación. Los resultados se presentan en la tabla 3.

Flexibilidad

- 10 Se formularon los aglutinantes de poliuretano con un 3 % de un fotoiniciador (Irgacure 2959), 1,75% de deuterón MK, 1,45% de Acematt TS-100 y 0,6% de BYK348. Se aplicó el recubrimiento formulado con una barra de alambre sobre un sustrato de PVC muy flexible, no poroso, (36 micrómetros húmedo). Se secó el recubrimiento durante 1 min @ 150 °C (la temperatura de la superficie es 100 °C) y se curó después con luz UV (240 nm) de 80 Watt/cm a una velocidad de la cinta de 12-14 m/min. Para medir la flexibilidad se enrolló el sustrato recubierto alrededor de barras con diámetros variables [10, 20, 30 y 40] a temperatura ambiente. Se colorea el sustrato recubierto con un marcador negro con base acuosa durante la flexión a fin de que pudieran verse más fácilmente las grietas. Después de que se desenrolla el sustrato se limpia el sustrato recubierto con un tejido y permanecerán negras las potenciales grietas. Se considera que un recubrimiento pasa el ensayo de flexión si se puede doblar alrededor de una barra de un diámetro determinado y desenrollar sin que presente grietas. Cuanto menor sea el diámetro de la barra que pasa el ensayo más flexible será el recubrimiento.
- 15
- 20

Cuando el recubrimiento pasaba los ensayos de enrollamiento alrededor de una barra de 30 mm sin grietas visibles se esperaba que el recubrimiento fuera adecuado para la aplicación sobre sustratos flexibles.

Resistencia a las manchas

- 25 Para medir la resistencia a las manchas, se aplicó el recubrimiento sobre un sustrato de PVC blanco (36 micrómetros húmedo). Se secó el recubrimiento durante 1 min @ 150 °C (la temperatura de la superficie era de 100 °C) y se curó después con luz UV (240 nm) de 80 Watt/cm a una velocidad de la cinta de 12-14 m/min. Se ensayaron las resistencias por exposición del sustrato recubierto a varias sustancias de ensayo, se cubrió mediante un portaobjetos de vidrio y se dejó durante 24 horas. Al cabo de 24 horas, se retiró el disolvente y se limpió el sustrato primero con agua y posteriormente con isopropanol. Los productos químicos ensayados son: marcador de alcohol rojo, betún pardo, colorante SB 670 en trementina mineral, colorante SG146 en trementina mineral, colorante rojo E316 en agua, betadina y colorante azul B807 en alcohol. Después de exposición, se lavó el sustrato con isopropanol. Las manchas restantes se valoraron de manera visual usando una escala de 1-5, 5 = el mejor.
- 30

Tabla 3

	FLEX Ø10 mm	FLEX Ø20 mm	FLEX Ø30 mm	FLEX Ø40 mm	Marcador de alcohol rojo	Betún	SB 670 en trementina	SG146 en trementina	E316 rojo en agua	Betadina	B807 en alcohol	total
Ej. 1	Suspende	Pasa	Pasa	Pasa	3	4	4	2	4	3	3	23
Comp. 1.	Suspende	Suspende	Suspende	Suspende	1	1	0	0	1	1	1	5
Ej. 2	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	4	5	4	3	2	2	2	22
Ej. 3	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	5	5	4	3	2	2	2	23
Ej. 4	Suspende	Suspende	Pasa	Pasa	4	4	4	3	1	2	2	20
Comp. 2	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	3	3	2	1	0	1	1	11
Comp. 3	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	3	4	2	1	0	1	1	12

- 5 Las dispersiones curables por UV con base acuosa descritas dan como resultado recubrimientos curados que presentan un equilibrio superior en resistencia química y flexibilidad, aunque las DPU de la invención presentan una densidad de reticulación alta después de curado y se preparan a partir de una cantidad relativamente baja de polioles flexibles con un peso molecular por debajo de 2000 g/mol. Especialmente, la comparación del ejemplo 1 con el ejemplo comparativo 1 obtenido con exactamente los mismos componentes excepto que los polioles muestran el beneficio de las composiciones de acuerdo con esta invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, que comprende una dispersión de un poliuretano de cadena extendida, cuya dispersión comprende:

(a) un polímero de poliuretano-urea que comprende:

5 (i) grupos acrilóilo presentes en una cantidad de al menos 2,0 mmol por g del polímero de poliuretano-urea y

(ii) grupos urea presentes en una cantidad de al menos 0,35 miliequivalentes (meq) por g del polímero de poliuretano-urea;

10 (b) opcionalmente un compuesto etilénicamente insaturado multifuncional no reactivo con isocianatos, en una cantidad, cuando esté presente, de hasta un 40 % en peso de los componentes (a) y (b) y

(c) un agente neutralizante;

15 en el caso de que se obtenga el polímero de poliuretano-urea (componente (a)) por (I) la reacción de al menos los siguientes precursores de poliuretano: al menos un poliisocianato (a1), dos o más polioles (a2) y al menos un compuesto (a3) reactivo con isocianato para obtener un prepolímero de poliuretano, donde los grupos isocianato e hidroxilo en los precursores (a1), (a2) y (a3) poliméricos están presentes en una relación molar (NCO a OH) respectiva de al menos 1,35 y (II) por neutralización del prepolímero de poliuretano y haciendo reaccionar el prepolímero de poliuretano neutralizado con un compuesto extendedor de cadena de hidrógeno activo y opcionalmente con agua para obtener el polímero de poliuretano-urea (a), donde:

(a1) la cantidad de poliisocianatos (a1) es del 10 % al 80 % en peso;

20 (a2) siendo esos dos o más polioles un polioli aniónico A, un poliéter polioli B y opcionalmente un polioli C reactivo de NCO de alto PM y opcionalmente un polioli D reactivo de NCO de bajo PM donde:

(a2A) el polioli aniónico A es al menos un polioli reactivo con isocianato que comprende al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico y donde la cantidad de polioli aniónico A es del 1 % al 15 % en peso;

25 (a2B) el poliéter polioli B es al menos un poliéter polioli reactivo con isocianato con un peso molecular promedio numérico (Mn) de 500 Dalton a 2000 Dalton, donde el poliéter polioli B es distinto de polioli aniónico A y donde la cantidad de poliéter polioli B es del 3 % al 30 % en peso;

30 (a2C) el polioli C reactivo de NCO de alto PM, opcional, es al menos un polioli reactivo con isocianato con un peso molecular promedio numérico (Mn) de al menos 500 Dalton; donde el polioli C reactivo de NCO de alto PM es distinto de polioli aniónico A y poliéter polioli B y donde la cantidad de polioli C reactivo de NCO de alto PM (en el caso de que esté presente) es hasta un 20 % en peso;

35 (a2D) el polioli D reactivo de NCO de bajo PM, opcional, es al menos un polioli reactivo con isocianato con un peso molecular promedio numérico (Mn) menor que 500 Dalton; donde el polioli D reactivo de NCO de bajo PM es distinto de polioli aniónico A, poliéter polioli B y polioli C reactivo de NCO de alto PM y donde la cantidad de polioli D reactivo de NCO de bajo PM (en el caso de que esté presente) es hasta un 20 % en peso;

40 (a3) los compuestos reactivos con isocianato son compuestos que tienen un promedio de menos de 1,2 grupos reactivos con isocianato y un promedio de al menos un grupo acrilóilo, siendo los compuestos distintos de (a2A), (a2B), (a2C) y (a2D) y donde la cantidad de compuesto reactivo con isocianato es del 5 % al 60 % en peso;

donde el % en peso de los componentes (a1), (a2A), (a2B), (a2C), (a2D), (a3) y (b) se calcula basándose en que el total de los componentes (a) y (b) es el 100 %.

45 2. La composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, según la reivindicación 1, en donde el polímero de poliuretano-urea comprende grupos acrilóilo en una cantidad de al menos 2,5 mmol por g del polímero de poliuretano-urea.

3. La composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, según la reivindicación 1, en donde el polímero de poliuretano-urea comprende grupos acrilóilo en una cantidad de al menos 3,0 mmol por g del polímero de poliuretano-urea.

50 4. La composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la dispersión comprende al menos un compuesto etilénicamente insaturado multifuncional no reactivo con isocianatos (componente (b)), en una cantidad de al menos un 5 % en peso de los componentes (a) y

(b), preferiblemente al menos un 10 % en peso.

5. La composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el poliéter poliol B (a2B) es al menos un poliéter poliol reactivo con isocianato con un peso molecular promedio numérico (Mn) de 500 Dalton a 1200 Dalton.
- 5 6. La composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación NCO/OH es al menos 1,5.
7. La composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agente neutralizante es una sal metálica y/o amoníaco.
8. La composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de recubrimiento resultante está exenta de estaño.
- 10 9. La composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de recubrimiento resultante está exenta de disolvente.
10. La composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un fotoiniciador.
- 15 11. Un método para recubrir un sustrato y/o un artículo que comprende las etapas de:
 - (I) aplicar la composición de recubrimiento curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones precedentes a un sustrato y/o un artículo para formar un recubrimiento sobre el mismo;
 - (II) exponer el recubrimiento de la etapa (I) a radiación para curar el recubrimiento.
12. El método según la reivindicación 11, en donde la radiación es radiación ultravioleta.
- 20 13. Un sustrato y/o un artículo recubierto por la composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
14. Un procedimiento para preparar la composición de recubrimiento acuosa, curable por radiación, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
 - (I) hacer reaccionar al menos los siguientes precursores de poliuretano: un poliisocianato (a1), dos o más polioles (a2) y un compuesto (a3) reactivo con isocianato, donde la cantidad total de grupos isocianato e hidroxí presentes en los precursores (a1), (a2) y (a3) poliméricos están en una relación molar respectiva de al menos 1,35, donde:
 - (a1) la cantidad de poliisocianatos (a1) es del 10 % al 80 % en peso;
 - (a2) siendo esos dos o más polioles un poliol aniónico A, un poliéter poliol B y opcionalmente un poliol C reactivo de NCO de alto PM y opcionalmente un poliol D reactivo de NCO de bajo PM donde:
 - (a2A) el poliol aniónico A es al menos un poliol reactivo con isocianato que comprende al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico y donde la cantidad de poliol aniónico A es del 1 % al 15 % en peso;
 - (a2B) el poliéter poliol B es al menos un poliéter poliol reactivo con isocianato con un peso molecular promedio numérico (Mn) de 500 Dalton a 2000 Dalton, donde el poliéter poliol B es distinto de poliol aniónico A y donde la cantidad de poliéter poliol B es del 3 % al 30 % en peso;
 - (a2C) el poliol C reactivo de NCO de alto PM, opcional, es al menos un poliol reactivo con isocianato con un peso molecular promedio numérico (Mn) de al menos 500 Dalton; donde el poliol C reactivo de NCO de alto PM es distinto de poliol aniónico A y poliéter poliol B y donde la cantidad de poliol C reactivo de NCO de alto PM (cuando está presente) es hasta un 20 % en peso;
 - (a2D) el poliol D reactivo de NCO de bajo PM, opcional, es al menos un poliol reactivo con isocianato con un peso molecular promedio numérico (Mn) menor que 500 Dalton; donde el poliol D reactivo de NCO de bajo PM es distinto de poliol aniónico A, poliéter poliol B y poliol C reactivo de NCO de alto PM y donde la cantidad de poliol D reactivo de NCO de bajo PM (cuando está presente) es hasta un 20 % en peso;
 - (a3) los compuestos reactivos con isocianato son compuestos que tienen un promedio de menos de 1,2 grupos reactivos con isocianato y un promedio de al menos un grupo acrilóilo, siendo los compuestos distintos de (a2A), (a2B), (a2C) y (a2D) y donde la cantidad de compuesto reactivo con isocianato es del 5 % al 60 % en peso; obteniéndose de ese modo un prepolímero de poliuretano;
 - (II) añadir un agente neutralizante para neutralizar el prepolímero de poliuretano para obtener un

prepolímero de poliuretano neutralizado;

(III) dispersar el prepolímero de poliuretano neutralizado en agua para obtener una dispersión y

(IV) añadir un compuesto extendedor de cadena de hidrógeno activo a la dispersión para obtener un polímero (a) de poliuretano-urea con:

- 5 (i) una funcionalidad acrilóilo al menos 2,0 mmol por g del polímero de poliuretano-urea y
- (ii) grupos urea presentes en una cantidad de al menos 0,35 miliequivalentes (meq) por g del polímero de poliuretano-urea,

según lo cual el procedimiento opcionalmente comprende además mezclar el producto obtenido de la etapa (I), (II), (III) y/o (IV) con un compuesto etilénicamente insaturado multifuncional no reactivo con isocianatos (b) en una cantidad del 0 % al 40 % en peso,

10

donde el % en peso de los componentes (a1), (a2A), (a2B), (a2C), (a2D), (a3) y (b) se calculan basándose en que el total de los componentes (a) y (b) es el 100 %.

15