

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 402**

51 Int. Cl.:

**C09D 133/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2015 PCT/EP2015/058838**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15162220**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2015 E 15720028 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 3134483**

54 Título: **Composición acuosa con alargamiento a la rotura mejorado**

30 Prioridad:

**25.04.2014 EP 14166013**

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

**15.02.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SATGURUNATHAN, RAJASINGHAM;  
SCHEERDER, JURGEN;  
OVERBEEK, GERARDUS CORNELIS;  
SWAANS, ROEL JOHANNES MARINUS;  
TENNEBROEK, RONALD;  
NABUURS, TIJS;  
KASTELIJN, MAUD y  
MALDA, HINRIKE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 700 402 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 acuosa con alargamiento a la rotura mejorado.

5 La presente invención se refiere a composiciones poliméricas acuosas que comprenden del 5 al 30 % en peso de un poliuretano y del 70 al 95 % en peso de al menos dos polímeros de vinilo con determinadas características de Tg y el uso de composiciones acuosas de este tipo en recubrimientos, en particular recubrimientos para sustratos de madera.

10 Es conocido en la técnica el empleo de composiciones poliméricas acuosas para la producción de recubrimientos, donde los polímeros proporcionan el material aglutinante para dichos recubrimientos. Es conocido además que se pueden utilizar combinaciones de polímeros para mejorar además las propiedades de los recubrimientos resultantes cuando se comparan con el uso de un polímero de este tipo por sí solo. Es también conocido que los sustratos de madera no son estables dimensionalmente y pueden expandirse en condiciones cálidas y húmedas.

15 El documento GB 2362387 describe una composición multipolimérica acuosa sin disolventes que comprende un polímero de vinilo blando que tiene una Tg de menos de 20 °C, un polímero de vinilo duro que tiene una Tg de al menos 20 °C y un poliuretano de cadena extendida para proporcionar una combinación mejorada de MFFT baja y alta dureza y buenas propiedades de resistencia al bloqueo y bloqueo temprano. El documento GB 2362387 revela una preferencia por más de un 50 % del poliuretano y una relación mayor que 1:1:1 de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos al isocianato.

20 La patente europea EP 0666275 describe un método para elaborar una composición híbrida de poliuretano-polímero de vinilo útil como película para lámina adhesiva. La Tg del poliacrilato está por debajo de -20 °C y se utiliza en cantidades desde el 25 al 75 % en peso.

La publicación internacional WO 99/16805 describe una composición polimérica acuosa que contiene un polímero de poliuretano y un polímero de vinilo en una relación de 30/70 a 5/95 con una relación de NCO/OH de 1,4 a 2,9 y una Tg del polímero de vinilo en el intervalo de -50 °C a 120 °C. La publicación internacional WO 99/16805 revela una preferencia por más de un 50 % de isocianato en el poliuretano.

25 La publicación internacional WO 2003/031526 describe una composición de recubrimiento acuosa pigmentada que proporciona buenas propiedades de bloqueo y elasticidad, que comprende una mezcla de látex poliméricos multifásicos sembrados que tienen al menos una fase de polímero blando y al menos una fase de polímero duro, y látex poliméricos no formadores de película, teniendo los polímeros de siembra una Tg  $\geq 10$  °C menor que la de las fases de polímero duro y teniendo preferiblemente una Tg  $\geq 10$  °C mayor que la de las fases de polímero blando, y teniendo preferiblemente los polímeros multifásicos una funcionalidad amino incorporada por una reacción de iminación.

30 La publicación internacional WO 2005/23947 describe una composición de recubrimiento acuosa que comprende un poliuretano con una MFFT por debajo de la temperatura ambiente y una dispersión polimérica B con una MFFT por encima de la temperatura ambiente. Además, la publicación internacional WO 2005/23947 revela el uso de más de un 40 % de poliuretano y una preferencia por poliisocianatos aromáticos.

35 La publicación internacional WO2012/84668 describe un proceso para elaborar dispersiones híbridas de poliuretano y poliacrilato donde el poliuretano contiene un nivel alto de poliisocianato y el índice ácido de la fase acrílica es menos de 5 mg de KOH/g.

40 Los autores de la invención han descubierto ahora que una combinación de un nivel bajo de un poliuretano específico con niveles bajos de poliisocianato, con un nivel alto de una combinación de polímeros de vinilo con diferentes valores de transición vítrea (Tg) y grupos funcionales ácidos da como resultado propiedades excepcionalmente buenas para muchas aplicaciones y, en particular, para aplicaciones en el exterior donde un nivel elevado de alargamiento a la rotura y buen bloqueo con contenido bajo de VOC (disolventes orgánicos volátiles) son beneficiosos.

45 Además, un nivel alto de tenacidad puede contribuir a una buena resistencia al choque y al granizo, que es un requisito importante para la mayoría de los sistemas aglutinantes, especialmente aplicaciones en el exterior.

50 Para lograr un nivel alto de alargamiento a la rotura, es conocido el uso de un polímero con una Tg baja, pero esto da como resultado, entre otras cosas, la formación de películas pegajosas que, por ejemplo, tienen escasa resistencia al bloqueo y alta retención de suciedad. La resistencia al bloqueo y la retención de suciedad pueden mejorarse aumentando la Tg, pero esto reducirá la tenacidad y el alargamiento. En sistemas vinílicos puros, esto puede superarse en cierta medida, por ejemplo, elaborando polímeros secuenciales que combinen fases de Tg alta y Tg baja que den películas no pegajosas con niveles moderados de alargamiento. Típicamente, la tenacidad y alargamiento de sistemas de este tipo para aplicación de películas transparentes es suficiente, pero, tras la pigmentación, son bastante bajas y se necesitan mejoras. Una caída tan rápida del alargamiento a la rotura tras la pigmentación significa que tan solo se puede añadir una cantidad limitada de pigmentos duros o que el sistema no

55

## ES 2 700 402 T3

se puede utilizar para aplicaciones pigmentadas y/o aplicaciones en el exterior. Además, la resistencia al choque de sistemas vinílicos de este tipo es bastante deficiente.

5 Los poliuretanos tienden a tener muy buenas propiedades mecánicas tales como tenacidad y alargamiento, y tienen una buena resistencia al choque y una baja retención de suciedad. Esto se debe a los enlaces de hidrógeno entre los grupos uretano y la segmentación blando-duro en los uretanos. Sin embargo, para determinadas áreas de aplicación, los uretanos son demasiado caros.

10 Una forma de reducir el coste es elaborar uretano-vinilos. Estos combinan las propiedades típicas de los vinilos, como secado rápido, buenas propiedades antibloqueantes, con las muy buenas propiedades mecánicas de los uretanos, como alta tenacidad, elevado alargamiento a la rotura y resistencia al choque, y baja retención de suciedad. Sin embargo, a menudo tras la pigmentación, el alargamiento a la rotura se pierde con rapidez y, como consecuencia, estos uretano-vinilos no se pueden utilizar para aplicación en el exterior o solo se pueden utilizar en aplicaciones de películas transparentes.

15 Los autores de la invención han observado que, teniendo una combinación de bajas cantidades de poliuretano con altos niveles de polímero de vinilo que consiste en una fase dura y una fase blanda, se observa un aumento sustancial del alargamiento a la rotura, sin perder las propiedades de bloqueo. El polímero de vinilo puede ser una mezcla de un polímero de vinilo blando y duro, una composición polimérica secuencial o una composición de oligómero-polímero (donde el polímero de vinilo blando se polimeriza en presencia del oligómero de vinilo duro).

Con esta invención, se pueden elaborar aglutinantes que tengan un alto nivel de alargamiento a la rotura, así como buen bloqueo y tenacidad, y que se puedan usar para aplicaciones pigmentadas y en el exterior.

20 Según la presente invención, se proporciona una composición polimérica acuosa que comprende:

(i) un 5 a un 30 % en peso de poliuretano obtenido por medio de la reacción de:

(a)

(1) un 9 a un 31 % en peso de al menos un poliisocianato;

25 (2) un 0 a un 8 % en peso de al menos un compuesto reactivo al isocianato con un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 50 a 500 g/mol, que contiene grupos dispersantes en agua iónicos o potencialmente iónicos;

(3) un 0 a un 91 % en peso de al menos un compuesto reactivo al isocianato con un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 501 a 5000 g/mol contiene grupos dispersantes en agua iónicos o potencialmente iónicos;

30 (4) un 0 a un 91 % en peso de al menos un compuesto reactivo al isocianato con un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 501 a 5000 g/mol no comprendido en (3);

donde (3) y (4) suman de un 57 a un 91 % en peso;

(5) un 0 a un 10 % en peso de al menos un compuesto reactivo al isocianato con un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 50 a 500 g/mol no comprendido en (2);

35 donde (1), (2), (3), (4) y (5) suman hasta un 100 %; y

(b) al menos un compuesto de extensión de cadena, en el que el índice ácido del poliuretano resultante (i) está entre 3 y 40 mg de KOH/g;

(ii) un 70 a un 95 % en peso de polímero de vinilo que comprende

(c) un 20 a un 90 % en peso de polímero de vinilo con una  $T_g < 20$  °C;

40 (d) un 10 a un 80 % en peso de polímero de vinilo con una  $T_g \geq 20$  °C;

en donde (c) y (d) suman hasta un 100 %, donde al menos uno de (c) y (d) contiene grupos funcionales ácidos con un índice ácido en el intervalo de 15 a 240 mg de KOH/g; y en donde (i) y (ii) suman hasta un 100 %.

45 Preferiblemente, la composición polimérica acuosa comprende un 5 a un 25 % en peso y, más preferiblemente, un 8 a un 20 % en peso del poliuretano (i) con respecto a (i) y (ii).

Preferiblemente, la composición polimérica acuosa comprende un 75 a un 95 % en peso y, más preferiblemente, un 89 a un 92 % en peso del polímero de vinilo (ii) con respecto a (i) y (ii).

La composición de la invención puede comprender otros polímeros; sin embargo, el porcentaje en peso de (i) y (ii) conjuntamente es preferiblemente más de un 60 % en peso, más preferiblemente más de un 70 % en peso, especialmente más de un 80 % en peso y, lo más especialmente, más de un 90 % en peso de la composición total.

5 Se proporciona además según la invención un método de recubrir un sustrato usando una composición polimérica acuosa como se definió anteriormente.

Se proporciona además según la invención un recubrimiento obtenible o derivado de una composición polimérica acuosa como se definió anteriormente.

Se proporciona además según la invención un sustrato que tiene un recubrimiento obtenible o derivado de una composición polimérica acuosa como se definió anteriormente.

10 Por consiguiente, para los fines de la invención, una "composición polimérica acuosa" significa una composición del polímero en un medio de vehículo líquido del cual el agua es el principal o único componente. La composición de la invención comprenderá típicamente partículas dispersas coloidales de vinilo y partículas de poliuretano, es decir, típicamente estará en la forma de un látex polimérico acuoso.

15 Preferiblemente, la composición acuosa comprende menos de un 10 % en peso de disolvente orgánico (en peso de la composición total). Más preferiblemente, comprende menos de un 5 % en peso y, lo más preferiblemente, es una composición acuosa sustancialmente sin disolventes. Por composición acuosa sustancialmente sin disolventes se quiere decir que la composición debe contener menos de un 2,0 % en peso de disolvente orgánico en base a la composición total, más preferiblemente menos de un 0,5 % en peso y, lo más preferiblemente, ningún disolvente en absoluto.

20 Para mantener la flexibilidad y para reducir el amarilleamiento durante la vida útil, el polímero de poliuretano de la invención preferiblemente tiene menos de 2,5, más preferiblemente menos de 1,5, lo más preferiblemente menos de 0,5, especialmente menos de 0,1 y más especialmente 0 mmoles por g de enlaces olefínicamente insaturados (es decir, ningún enlace olefínicamente insaturado en absoluto).

25 El poliuretano usado en la composición de la invención se obtiene típicamente como se describe a continuación por medio de la reacción de los componentes (1) a (5) para formar un prepolímero terminado en isocianato que posteriormente se hace reaccionar con un compuesto de extensión de cadena.

Preferiblemente, se usa un 10 a un 28 % en peso, lo más preferiblemente un 15 a un 24 % en peso, de poliisocianato (1) para elaborar el poliuretano.

30 El poliisocianato orgánico (1) usado para elaborar el prepolímero del poliuretano es preferiblemente un diisocianato orgánico. Dicho diisocianato orgánico puede ser un poliisocianato alifático (incluyendo este término cicloalifático), aralifático o aromático. Preferiblemente, sin embargo, el poliisocianato (1) es alifático. Preferiblemente, al menos un 50 % en peso, más preferiblemente al menos un 60 % en peso y lo más preferiblemente al menos un 75 % en peso de la cantidad total de poliisocianato (1) usado comprende poliisocianato alifático.

35 Preferiblemente al menos un 70 % en peso, más preferiblemente al menos un 85 % en peso y lo más preferiblemente al menos un 95 % en peso de los poliisocianatos tienen dos grupos isocianatos.

40 Ejemplos de poliisocianatos alifáticos adecuados incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona, ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano, diisocianato de ciclopentileno, diisocianato de p-tetra-metilxileno (p-TMXDI) y su isómero meta (m-TMXDI), diisocianato de 2,4-tolueno hidrogenado, diisocianato de 2,6-tolueno hidrogenado, 1-isocianato-1-metil-3(4)-isocianatometil-ciclohexano (IMC), diisocianato de pentametileno y mezclas de los mismos.

Los poliisocianatos no alifáticos adecuados incluyen diisocianato de p-xilileno, diisocianato de 1-4-fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4-difenilmetano, diisocianato de 1,5-naftileno y mezclas de los mismos.

45 Se pueden usar mezclas de poliisocianatos alifáticos y aromáticos y también poliisocianatos que se hayan modificado por la introducción de uretano, alofanato, urea, biuret, carbodiimida, uretonimina o residuos de isocianurato.

Los poliisocianatos preferidos son diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de pentametileno, diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano, diisocianato de isoforona y TMXDI (p o m).

50 Preferiblemente, al menos un 30 % en peso, más preferiblemente al menos un 60 % en peso y lo más preferiblemente al menos un 75 % en peso de la cantidad total de poliisocianato (1) usado se selecciona de HDI, diisocianato de pentametileno y o mezclas de los mismos.

El poliuretano preferiblemente tiene grupos dispersantes en agua internos incorporados en su estructura por medio de la cual dichos grupos preferiblemente hacen que el poliuretano sea autodispersable en agua. Los grupos

dispersantes internos de este tipo suelen ser más habitualmente grupos de cadena lateral y puede ser del tipo iónico.

Los grupos dispersantes iónicos son más preferiblemente aniónicos, por ejemplo  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{OSO}_3^-$ ,  $-\text{PO}_3^-$  y, en particular, un grupo salino carboxilato  $-\text{CO}_2^-$ .

- 5 Los grupos dispersantes en agua potencialmente iónicos incluyen grupos que posteriormente se convierten en grupos dispersantes en agua. Por ejemplo, los grupos de ácido carboxílico libres (no ionizados) se pueden neutralizar en grupos dispersantes en agua aniónicos carboxilados.

10 Lo más preferible es que se incorporen grupos iónicos en el prepolímero por medio de grupos de ácido carboxílico que posteriormente se neutralizan en grupos aniónicos carboxilados usando agentes tales como una amina terciaria (ejemplos de los cuales incluyen trietilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, *N*-metil o *N*-etil morfolina) o un hidróxido alcalino (ejemplos de los cuales incluyen hidróxido de K, Na o Li o un hidróxido de amonio cuaternario). También se pueden usar el propio amoniaco. Preferiblemente se usan hidróxidos alcalinos. En vista de la sostenibilidad, la composición también puede ser sin amina terciaria volátil.

15 La conversión de cualquier grupo ácido presente en el prepolímero en grupos salinos aniónicos se puede efectuar neutralizando los grupos ácidos antes, después o simultáneamente con la formación de una composición acuosa del prepolímero.

Preferiblemente, se usa un 0 a un 8 % en peso y más preferiblemente un 2 a un 7 % en peso de al menos un compuesto reactivo al isocianato (2) con un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 50 a 500 g/mol, que contiene grupos dispersantes en agua iónicos o potencialmente iónicos.

20 Ejemplos de compuestos reactivos al isocianato (2) con un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 50 a 500 g/mol incluyen dioles y trioles que contienen grupos carboxilo, y, en particular, ácidos dihidroxialcanoicos de la fórmula:  $(\text{HOCH}_2)_2\text{CR}^1\text{COOH}$  en donde  $\text{R}^1$  es hidrógeno o alquilo (habitualmente 1-5C). El polioliol que contiene carboxilo más preferido es el ácido 2,2-dimetilol propiónico (DMPA) Otro preferido es el ácido 2,2-dimetilol-*n* butírico (DMBA).

25 Preferiblemente, se usa un 0 a un 86 % en peso y más preferiblemente un 0 a un 50 % en peso, lo más preferiblemente un 0 % en peso % en peso de al menos un compuesto reactivo al isocianato (3) con un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 501 a 5000 g/mol, que contiene grupos dispersantes en agua iónicos o potencialmente iónicos.

30 Los ejemplos de compuestos reactivos al isocianato (3) con un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 501 a 5000 g/mol que contienen grupos dispersantes en agua iónicos o potencialmente iónicos incluyen materiales de caprolactona iniciada por DMPA disponibles de Solvay SBU Caprolactones, por ejemplo, CAPA® HC 1060, CAPA® HC 1100 y CAPA® HC 1200 para 600 Mw, 1000 Mw y 2000 Mw, respectivamente.

35 Preferiblemente, se usa un 0 a un 86 % en peso y más preferiblemente un 2 a un 81 % en peso de al menos un compuesto reactivo al isocianato (4) con un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 501 a 5000 g/mol no comprendido en (3).

Preferiblemente, los compuestos (3) y (4) suman hasta un 64 a un 86 % en peso y, más preferiblemente, un 69 a un 81 % en peso respecto a la cantidad de (1) a (5) conjuntamente.

40 Preferiblemente, se usa un 0 a un 6 % en peso y más preferiblemente un 0 a un 3,5 % en peso de al menos un compuesto reactivo al isocianato (5) con un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 50 a 500 g/mol no comprendido en (2). Lo más preferiblemente se usa un 0 % en peso.

Los compuestos reactivos al isocianato incluyen diol polimérico y polioles poliméricos de funcionalidad mayor de 2.

45 Preferiblemente, los polioles de este tipo pueden ser esencialmente lineales. En principio, un polioliol de este tipo se puede seleccionar de cualquiera de las clases químicas de polioles poliméricos usadas o propuestas para usarse en la síntesis de poliuretanos. En particular, el polioliol polimérico puede ser un poliéster polioliol, una poliésteramida polioliol, un poliéter polioliol, un politioéter polioliol, un policarbonato polioliol, un poliactal polioliol, una poliolefina polioliol o un polisiloxano polioliol. Más preferiblemente, el polio polimérico se selecciona de un poliéster polioliol, un poliéter polioliol, un polisiloxano polioliol, y, en particular, preferiblemente, un poliéter polioliol y un poliéster polioliol.

50 Los polioles de poliéster que se pueden usar incluyen productos de reacción terminados en hidroxilo de alcoholes polihidroxilados tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, furanodimetanol, ciclohexanodimetanol, glicerol, trimetilolpropano o pentaeritritol o mezclas de los mismos, con ácidos policarboxílicos, especialmente ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de ésteres, por ejemplo, ácidos succínico, glutárico y adípico o sus ésteres metílicos, anhídridos ftálicos o dimetiltereftalato. Se pueden usar también poliésteres obtenidos por polimerización de lactonas, por ejemplo, caprolactona, en combinación con un

poliol. Se pueden obtener poliesteramidas mediante la inclusión de aminoalcoholes tales como etanolamina en mezclas de poliesterificación.

5 Los poliéter polioles de que se pueden usar incluyen productos obtenidos por la polimerización de un óxido cíclico, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno o tetrahidrofurano, o por la adición de uno o más de dichos óxidos a iniciadores polifuncionales, por ejemplo, agua, metilenglicol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, ciclohexanodimetanol, glicerol, trimetilopropano, pentaeritrol o bisfenol A. Los poliéter polioles especialmente útiles incluyen dioles y trioles de polioxipropileno, dioles y trioles de poli(oxietileno-oxipropileno) obtenidos por la adición simultánea o secuencial de óxidos de etileno y propileno a iniciadores apropiados y poli(tetrametilen-éter)glicol obtenidos por la polimerización de tetrahidrofurano.

10 Se pueden usar polioles que tengan un peso molecular promedio en número Mn por debajo de 500 (que pueden ser poliméricos, o más bien oligoméricos, o monoméricos) como compuesto (5) en la preparación del prepolímero terminado en isocianato. Ejemplos particulares incluyen dioles y (menos preferiblemente) trioles o tetroles y mezclas de los mismos. Ejemplos de polioles de peso menor de este tipo incluyen etilenglicol, dietilenglicol, tetraetilenglicol, bis(hidroxietil)tereftalato, 1,4-ciclohexanodimetanol, furano dimetanol, glicerol y los productos de reacción, hasta Mn 15 499, de dichos polioles con óxido de propileno y/o etileno.

El componente reactivo al isocianato también puede incluir un mono-ol orgánico.

Se apreciará que el componente reactivo al isocianato puede incluir opcionalmente un compuesto reactivo al isocianato que sea diferente de un poliol (p. ej., una diamina o un aminoalcohol); sin embargo, el componente poliol reactivo al isocianato comprenderá normalmente, en su totalidad o sustancialmente, un reaccionante poliol.

20 Los polioles también pueden incluir grupos dispersantes en agua no iónicos. Los grupos dispersantes no iónicos son típicamente grupos de polioxialquileo laterales, en particular grupos de poli(óxido de etileno) (PEO). Grupos de este tipo se pueden proporcionar, por ejemplo, empleando como reaccionante en la formación del prepolímero (y/o menos preferiblemente siendo parte del componente extensor de cadena) dioles que tienen cadenas de PEO laterales tales como los descritos en la técnica anterior, por ejemplo, el documento US 3905929. Los grupos de PEO 25 de cadena lateral también se pueden introducir empleando determinados compuestos funcionales amina e hidroxilo, o dioles, como se describe en la patente europea EP 0317258. Si se desea, las cadenas de PEO pueden contener unidades de otros óxidos de alquileo además de las unidades de óxido de etileno. Así, se pueden usar cadenas de PEO en las que hasta el 60 % de las unidades de óxido de alquileo son unidades de óxido de propileno, siendo las restantes unidades de óxido de etileno.

30 El prepolímero de poliuretano terminado en isocianato se puede preparar de forma convencional haciendo reaccionar un exceso estequiométrico del poliisocianato orgánico (NCO) con el componente reactivo al isocianato (OH) en condiciones sustancialmente anhidras a una temperatura entre 30 °C y 130 °C hasta que la reacción entre los grupos de isocianato y los grupos reactivos al isocianato (habitualmente todos hidroxilo) esté sustancialmente completada.

35 Preferiblemente, el prepolímero se prepara con una relación NCO/OH en el intervalo de 1,75 a 1,05, más preferiblemente 1,6 a 1,2.

Si se desea, se pueden usar catalizadores tales como dilaurato de dibutilestaño u octoato estañoso para ayudar en la formación del prepolímero. Preferiblemente, no obstante, no se usan materiales a base de estaño en la preparación del prepolímero.

40 Opcionalmente, se puede añadir un disolvente orgánico antes, durante o después de la formación del polímero para controlar la viscosidad, siempre que no afecte a la posibilidad de obtener una composición final sin disolventes, de forma que cualquier disolvente de este tipo puede tener que retirarse en la medida de lo posible. Los disolventes adecuados que se pueden usar incluyen propanona (acetona), metilacetona, dimetilformamida, diglima, *N*-metilpirrolidona, acetato de etilo, diacetatos de etileno y propilenglicol, alquileteres de diacetatos de etileno y 45 propilenglicol, alquileteres de monoacetatos de etileno y propilenglicol, tolueno, xileno y alcoholes con impedimento estérico tales como *t*-butanol y alcohol diacetónico, y mezclas de los mismos. Si se usa acetona, es conocido habitualmente como proceso de acetona. Los disolventes preferidos son disolventes miscibles en agua tales como acetona y dialquileteres de acetatos glicólicos. En casos en los que se forma *in situ* un polímero de vinilo con el polímero de poliuretano, el disolvente para uso en la preparación del prepolímero puede comprender un monómero 50 que posteriormente se polimeriza para formar parte o la totalidad del polímero de vinilo.

Preferiblemente no se usa ningún disolvente que tenga un punto de ebullición mayor que el de la acetona. Preferiblemente no se usa *N*-metilpirrolidona como disolvente. En una realización de la invención, se usa acetona como disolvente. Preferiblemente, la composición acuosa de la invención no comprende ningún disolvente añadido, excepto lo que pueda quedar después del uso de la acetona y la retirada de la acetona.

55 El polímero se puede dispersar en agua usando técnicas bien conocidas en la técnica.

- 5 Por ejemplo, la composición de poliuretano acuosa se prepara formando una composición acuosa del prepolímero de poliuretano terminado en isocianato y dispersándola (opcionalmente llevada en un medio de disolvente orgánico que puede comprender un monómero para preparar el polímero de vinilo) en un medio acuoso, preferiblemente utilizando propiedades de autodispersabilidad del prepolímero derivadas de grupos dispersantes internos en el prepolímero terminado en isocianato, aunque se puede emplear adicionalmente tensioactivo libre si se desea, y extendiendo la cadena del prepolímero con un compuesto con hidrógeno activo en la fase acuosa, estando presente el extensor de cadena en la fase acuosa durante la composición o añadiéndose posteriormente (es decir, la extensión de cadena puede tener lugar durante y/o después de la composición en agua en esta realización).
- 10 Preferiblemente, el prepolímero se añade al agua con agitación o, de forma alternativa, se puede agitar el agua en el componente de prepolímero.
- El compuesto extensor de cadena que se puede hacer reaccionar con el componente de prepolímero es, de forma adecuada, una diamina o poliamida (es decir, que tiene 3 o más grupos amina) primaria o secundaria alifática, alicíclica, aromática, aralifática o heterocíclica, o hidracina o una hidracina sustituida, o una polihidracida (preferiblemente una dihidracida).
- 15 Ejemplos de extensiones de cadena añadidos de este tipo útiles en la presente memoria incluyen etilendiamina, dietilentriamina, trietiltetramina, propilendiamina, butilendiamina, hexametildiamina, ciclohexilendiamina, piperazina, 2-metilpiperazina, fenildiamina, toluendiamina, xililendiamina, tri(2-aminoetil)amina, 3,3-dinitrobencidina, 4,4'-diaminodifenilmetano, m-xilendiamina, isoforondiamina y aductos de dietilentriamina con acrilato o sus productos hidrolizados. También materiales tales como hidracina (p. ej., en la forma de su monohidrato), acinas tales como acetona acina, hidracinas sustituidas tales como, por ejemplo, dimetilhidracina, 1,6-hexametilen-bis-hidracina, carbodihidracina, dihidracidas de ácidos dicarboxílicos y ácidos sulfónicos tales como dihidracida de ácido adípico, dihidracida de ácido oxálico, dihidracida de ácido isoftálico, hidracidas elaboradas haciendo reaccionar lactonas con hidracina tales como hidracida gamma-hidroxi-butírica, bis-semi-carbacida, y ésteres carbónicos bis-hidracida de glicoles. Otra clase adecuada de extensores de cadena es los llamados compuestos "Jeffamine" con una funcionalidad de 2 o 3 (disponibles de Huntsman). Estos son di o triaminas a base de PPO o PEO, p. ej., "Jeffamine" T403 y "Jeffamine" D-400. También se pueden usar sulfonatos aminofuncionales (Vestamine A-95) y aminocarboxilatos.
- 20
- 25
- 30 Preferiblemente, el componente extensor de cadena es o incluye hidracina (habitualmente en la forma de su monohidrato), o una di o triamina (habitualmente una diamina) de Mn por debajo de 300. Se prefieren extensores de cadena hidrosolubles. Más preferiblemente, el extensor de cadena es etilendiamina, hidracina y/o agua. Lo más preferiblemente, el extensor de cadena es agua.
- La extensión de cadena se puede realizar a temperaturas elevadas, reducidas o ambiente. Temperaturas útiles son de 5 °C a 90 °C.
- 35 La cantidad total de material extensor de cadena empleado (distintos de agua) es preferiblemente tal que la relación de hidrógenos activos en el extensor de cadena con respecto a los grupos NCO en el componente de prepolímero está preferiblemente dentro del intervalo de 0,7/1 a 2,0/1, más preferiblemente 0,85/1 a 1,2/1. Por supuesto, cuando se emplea agua como extensor de cadena, estas relaciones no serán aplicables, ya que el agua, al funcionar a la vez como extensor de cadena y como medio dispersante, estará presente en un enorme exceso con respecto a los grupos NCO residuales.
- 40 Es evidente de todo lo precedente que el término "poliuretano" tal como se usa en esta memoria pretende aplicarse no solo a polímeros (o prepolímeros) que tiene solo enlaces de uretano formados a partir de grupos isocianato e hidroxilo, sino también a polímeros, prepolímeros o segmentos poliméricos que tienen, además de enlaces de uretano, enlaces formados a partir de grupos isocianato y grupos tales como NH<sub>2</sub>, -NH-, (enlaces de urea) o grupos -SH (tiuretanos).
- 45 El peso molecular promedio en peso (Mw) del poliuretano (después de la extensión de cadena) es preferiblemente al menos 30 000 g/mol, más preferiblemente al menos 40 000 g/mol, lo más preferiblemente al menos 50 000 g/mol y especialmente al menos 80 000 g/mol. El Mw normalmente no suele exceder de 1 200 000 g/mol.
- El índice ácido del poliuretano está preferiblemente en el intervalo de 6 a 35, más preferiblemente 10 a 30 mg de KOH/g.
- 50 Dado que solo se usa un nivel bajo de poliuretano, es importante cubrir tanta superficie del acrílico con poliuretano como sea posible. Preferiblemente, el tamaño de partícula del poliuretano puede ser más pequeño que el tamaño de partícula del polímero de vinilo (d).
- 55 Un polímero de vinilo de la composición de la invención que tenga una Tg de menos de 20 °C se denomina en la presente memoria un polímero "blando" por comodidad, mientras que un polímero de vinilo de la composición de la invención que tenga una Tg de al menos 20 °C se denomina en la presente memoria un polímero "duro" por comodidad.

## ES 2 700 402 T3

- Los polímeros de vinilo de diferente Tg (como se definió) pueden estar presentes en la composición como una única mezcla de polímeros preformados (preparados por separado) o como una composición formada secuencialmente de los polímeros, por la cual un polímero de vinilo se ha preparado (por polimerización de sus monómeros constitutivos) en presencia de otro polímero de vinilo, preformado, de nuevo, de modo que haya una diferencia de Tg (como se definió) entre los polímeros de vinilo.
- 5 La cantidad de polímero de vinilo (c) es preferiblemente un 50 a un 85 % en peso y, más preferiblemente, un 60 a un 80 % en peso con respecto a la cantidad de (c) y (d) conjuntamente.
- La Tg del polímero de vinilo (c) es preferiblemente  $<10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , más preferiblemente  $<0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y lo más preferiblemente  $\leq -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- 10 La cantidad de polímero de vinilo (d) es preferiblemente un 15 a un 50 % en peso y, más preferiblemente, un 20 a un 40 % en peso con respecto a la cantidad de (c) y (d) conjuntamente.
- La Tg del polímero de vinilo (d) es preferiblemente  $\geq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , más preferiblemente  $\geq 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  y lo más preferiblemente  $\geq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- 15 La Tg del polímero de vinilo duro (d) es preferiblemente al menos  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , más preferiblemente al menos  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  y lo más preferiblemente al menos  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  mayor que la Tg del polímero de vinilo blando (c).
- Si los polímeros de vinilo están en la forma de una mezcla o un polímero secuencial, entonces hay menos necesidad de una diferencia en el peso molecular o el índice ácido y es suficiente una diferencia en la Tg como se describió anteriormente.
- 20 La relación en peso del polímero de vinilo blando (c) con respecto al polímero de vinilo duro (d) está preferiblemente dentro del intervalo de 35/65 a 90/10, más preferiblemente de 40/60 a 85/15 y lo más preferiblemente de 45/55 a 80/20.
- Si los polímeros de vinilo están en la forma de una mezcla, el índice ácido del polímero de vinilo blando y duro conjuntamente en una mezcla está preferiblemente en el intervalo de 0 a 80, más preferiblemente 30 a 65 y lo más preferiblemente 6 a 50 mg de KOH/g de polímero sólido.
- 25 Preferiblemente al menos uno de los polímeros de vinilo (c) y (d) contiene grupos funcionales ácidos, de modo que el índice ácido del polímero de vinilo resultante está en el intervalo de 15 a 100 mg de KOH/g y más preferiblemente 30 a 70 mg de KOH/g.
- Además, al menos uno de los polímeros de vinilo (c) y (d) puede contener grupos funcionales ácidos, de modo que el índice ácido del polímero de vinilo resultante está en el intervalo de 101 a 240 mg de KOH/g.
- 30 Si los polímeros de vinilo están en la forma de una mezcla, entonces en una realización un polímero de vinilo tiene un peso molecular promedio en peso de menos de 200 000 g/mol y más preferiblemente menos de 60 000 g/mol, mientras que el otro polímero de vinilo preferiblemente tiene un peso molecular promedio en peso de más de 100 000 g/mol y más preferiblemente más de 250 000 g/mol). Opcionalmente, los dos polímeros de vinilo pueden tener un peso molecular promedio en peso mayor de 200 000 g/mol y un peso molecular promedio en peso por debajo de 6 000 000 g/mol, más preferiblemente por debajo de 2 000 000 g/mol.
- 35 Si los polímeros de vinilo están en la forma de polímeros oligoméricos donde el polímero es un polímero de vinilo blando y el oligómero es un polímero de vinilo duro con un bajo peso molecular promedio en peso, entonces se pueden aplicar las siguientes preferencias:
- 40
- el polímero de vinilo blando preferiblemente comprende un polímero de vinilo con Tg  $<10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , más preferiblemente  $<0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $>-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
  - el polímero de vinilo blando preferiblemente tiene un peso molecular promedio en peso  $>50\text{ }000\text{ g/mol}$ , más preferiblemente  $>100\text{ }000\text{ g/mol}$ ;
  - el polímero de vinilo blando preferiblemente tiene un índice ácido en el intervalo de 0 a 40, más preferiblemente 0 a 10 mg de KOH/g de polímero sólido y lo más preferiblemente 0 mg de KOH/g de polímero sólido;
- 45
- el oligómero de vinilo duro preferiblemente comprende un oligómero de vinilo con Tg en el intervalo de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ , más preferiblemente  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
  - el oligómero de vinilo duro preferiblemente tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 500 a 80 000 g/mol, más preferiblemente 2000 a 50 000 g/mol y lo más preferiblemente 5000 a 30 000 g/mol

- el oligómero de vinilo duro preferiblemente tiene un índice ácido en el intervalo de 15 a 240, más preferiblemente 15 a 120 y lo más preferiblemente 31 a 94 mg de KOH/g de polímero sólido.

Pasando ahora en general a la producción de un polímero de vinilo para uso en la composición de la invención, sea para uso en una mezcla o como cada componente de una composición secuencia.

- 5 Por polímero de vinilo en la presente memoria se entiende un homo o copolímero derivado de la polimerización por adición (usando un proceso iniciado por un radical libre y habitualmente en un medio acuoso), preferiblemente por polimerización en emulsión acuosa, de una composición monomérica que comprende al menos un 40 % en peso de uno o más monómeros de la fórmula:

- 10  $CH_2=CR^2COOR^3$  donde  $R^2$  es H o metilo y  $R^3$  es alquilo opcionalmente sustituido de 1 a 20 átomos de carbono (más preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono) o cicloalquilo de 5 a 20 átomos de carbono. Los monómeros de este tipo se denominan en la presente memoria monómeros de vinilo. Más preferiblemente, la composición monomérica contiene al menos un 50 % en peso de monómero de vinilo. Los ejemplos de monómeros de vinilo de este tipo incluyen metilacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato, etilmetacrilato, *n*-butilacrilato, *n*-butilmetacrilato, 2-etilhexilacrilato, 2-etilhexil metacrilato, isopropilacrilato, isopropilmetacrilato, *n*-propilacrilato, *n*-propilmetacrilato e hidroxilaquil (met)acrilatos tales como hidroetilacrilato, hidroxietilmetacrilato, 2-hidroxipropilmetacrilato y 2-hidroxipropilacrilato. Los monómeros de vinilo preferidos incluyen metilmetacrilato, *n*-butilacrilato, *n*-butilmetacrilato y 2-etilhexilacrilato.

- 15 La composición monomérica para formar el polímero de vinilo puede incluir, por supuesto, monómeros distintos de los monómeros de vinilo definidos anteriormente y que se copolimericen con uno más de dichos monómeros de vinilo. Ejemplos de monómeros de este tipo incluyen 1,3-butadieno, isopropeno, estireno, *a*-metilestireno, divinilbenceno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, haluros vinílicos tales como cloruro de vinilo, 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 comercial de Shell), compuestos vinílicos heterocíclicos, ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos monoolefinicamente insaturados (tales como maleato de di-*n*-butilo y fumarato de di-*n*-butilo, y ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos olefinicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de 2-carboxietilo, ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico. Otros monómeros preferidos en particular se seleccionan de (ésteres de) ácido acrílico y ácido metacrílico, estireno y acrilonitrilo.

- 20 Los monómeros funcionales que imparten capacidad de reticulación (reticulación de monómeros para abreviar) incluyen metacrilatos y acrilatos de epoxi (habitualmente glicidil, por ejemplo glicidil(met)acrilato (G(M)A) o 3,4-epoxi-ciclohexilmetil-acrilato) e hidroxialquilo (habitualmente C1-C12, p. ej., hidroxietilo), así como monómeros funcionales ceto o aldehído tales como acroleína, metacroleína y vinilmetilcetona, los ésteres acetoacetoxi de (met)acrilatos de hidroxialquilo (habitualmente C1-C12) y (met)acrilamidas tales como acetoacetoxietil metacrilato y acrilato, y también amidas que contienen ceto tales como diacetona acrilamida. También se pueden usar monómeros etilénicamente insaturados como (met)acrilamida, *N,N*-alquil(met)acrilamidas tales como *N,N*-dimetilacrilamida y *N,N*-dietilacrilamida, y (met)acrilato de óxido de metoxipolietileno. Componentes de reticulación típicos para grupos epoxídicos son las poliaminas. Para monómeros funcionales ceto o aldehído, a menudo se usan poliaminas, polihidracidas o combinaciones de las mismas.

- 30 Una adherencia en húmedo mejorada se logra típicamente usando compuestos ureido cíclicos. Esto incluye monómeros funcionales de ureido, tales como *N*-(2-metacrilamidoetil)etilenurea (por ejemplo, Sipomer WAM II disponible de Rhodia), *N*-(2-metacrilolioxietil)etilenurea (por ejemplo, Plex 6852-O, disponible de Degussa, o Norsocryl 104, disponible de Ato Fina), *N*-(2-metacriloxiacetamidoetil)-*N,N'*-etilenurea, monómero de adherencia en húmedo de arilureido (Sipomer WAM, disponible de Rhodia), alialquiletilenurea, monómero de adherencia en húmedo Cylink C4 (disponible de Cytec), *N*-metacrilamido-metilurea, *N*-metacrilolurea, *N*-[3-(1,3-diazaciclohexan-2-ona)propil]metacrilamida, 2-(1-imidazolil)etilmetacrilato y 2-(1-imidazolidin-2-on)etilmetacrilato.

- 45 Otras funcionalidades de reticulación adecuadas incluyen grupos funcionales alcoxisilanos tales como metacriloxipropiltrimetoxisilano donde el fin de usar un monómero funcional de este tipo es proporcionar capacidad de reticulación posterior en el sistema polimérico resultante.

La polimerización de la composición monomérica para formar un polímero de vinilo requerirá normalmente el uso de un iniciador que dé radicales libres para iniciar la polimerización.

- 50 Los iniciadores adecuados que dan radicales libres incluyen peróxidos inorgánicos tales como persulfato de K, Na o amonio, peróxido de hidrógeno o percarbonatos; peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de acilo, incluyendo, por ejemplo, peróxido de benzoilo, hidroperóxidos de alquilo, tal como hidroperóxido de *t*-butilo e hidroperóxido de cumeno; peróxidos de dialquilo tal como peróxido de di-*t*-butilo 13; peroxiésteres tales como perbenzoato de *t*-butilo y similares; también se pueden usar mezclas. Los compuestos peroxídicos se usan en algunos casos de forma ventajosa en combinación con agentes reductores adecuados (sistemas de oxidorreducción) tales como piro-sulfito o bisulfito de Na o K, y ácido *i*-ascórbico. También se pueden usar compuestos azoicos tales como azoisobutironitrilo. Compuestos metálicos tales como Fe.EDTA (EDTA es ácido etilendiaminatetraacético) también se pueden emplear con utilidad como parte de un sistema iniciador oxidorreductor. Un sistema iniciador con reparto entre las fases acuosa y orgánica, por ejemplo, una combinación de hidroperóxido de *t*-butilo, ácido *iso*-ascórbico y Fe. EDTA,

puede ser de particular uso. La cantidad de iniciador o sistema iniciador que ha de usarse es la acostumbrada, por ejemplo, dentro del intervalo de un 0,05 a un 6 % en peso basado en el monómero total usado.

5 Una polimerización acuosa para formar polímeros de vinilo normalmente se debe realizar en presencia de un agente estabilizante y o dispersante y, al preparar un látex acuoso de un polímero de vinilo, se debería emplear un agente emulsionante convencional (p. ej., emulsionantes aniónicos y o no iónicos tales como sales de Na de dialquilsulfosuccinatos, sales de Na de aceites sulfatados, sales de Na de ácidos alquilsulfónicos, alquilsulfatos de Na, K y amonio tales como laurilsulfato de sodio, alcoholes grasos C22-24, ácidos grasos etoxilados y para amidas grasas, y sales de Na de ácidos grasos tales como estearato de Na y oleato de Na; la cantidad usada es habitualmente un 0,1 a un 5 % en peso sobre el peso basado en el monómero de vinilo total usado.

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

15 En la composición de la invención, se prefiere que el diámetro de partícula promedio en peso (Dw) (es decir, el tamaño de partícula, dado que las partículas son esencialmente esféricas) de las partículas de poliuretano esté dentro del intervalo de 20 a 200 nm, más preferiblemente 30 a 150 nm, y el Dw del polímero de vinilo en caso de partículas secuenciales u oligómero-polímero está dentro del intervalo de 30 a 500 nm, más preferiblemente de 45 a 250 nm y lo más preferiblemente de 50 a 150 nm. En caso de una mezcla, los mismos intervalos se aplican a ambas partículas, con preferencia por un tamaño de partículas de Tg alta que esté en el intervalo de 70 a 120 nm cuando la Tg de las partículas de Tg alta está por encima de 60 °C. Preferiblemente, el Dw de los polímeros de vinilo es mayor que el Dw del poliuretano. (Se ha de entender que el Dw es aplicable a, es decir, es el promedio de, distribuciones de tamaño de partícula bimodales o polimodales, así como distribuciones monomodales). Preferiblemente, el Dw de los polímeros de vinilo es al menos 10 nm, más preferiblemente 30 nm mayor que el de las partículas de poliuretano.

20 La disposición de los polímeros de vinilo y poliuretano definidos en la composición de la invención se puede concebir en varias realizaciones, tal como se ejemplifica, pero no se limita por lo siguiente:

1. una mezcla de polímeros de vinilo blando y duro (preparados por separado) en mezcla con un poliuretano;
- 25 2. una combinación secuencialmente polimerizada de al menos un polímero de vinilo duro y al menos un polímero de vinilo blando, donde el polímero de vinilo blando se polimeriza preferiblemente en presencia del polímero de vinilo duro, o viceversa, en mezcla con un poliuretano;
- 30 3. una combinación de oligómero-polímero donde el polímero de vinilo blando se polimeriza en presencia del oligómero de vinilo duro, preferiblemente después de la neutralización del oligómero, en mezcla con un poliuretano.

35 Los pigmentos que se pueden usar en la presente invención incluyen, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de hierro, compuestos a base de cromo y compuestos de ftalocianina metálica. Son polvos inorgánicos u orgánicos finamente divididos (habitualmente de tamaño de partícula del orden de 0,1 a 10 μm, y obtenidos, p. ej., por molido o trituración) para conseguir propiedades tales como color, opacidad o capacidad de recubrimiento. Se suelen incorporar en una composición de recubrimiento en forma de un polvo seco una dispersión uniforme del pigmento en un medio de vehículo adecuado. El dióxido de titanio (un pigmento blanco) es el pigmento más preferido en la presente invención.

40 También es posible añadir aditivos inorgánicos transparentes y los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, tales como óxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>), óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), óxido de cobre (CuO, Cu<sub>2</sub>O), óxido de cinc (ZnO), óxido de itrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de niobio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), óxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>), óxido de indio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O), óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>), óxido de tántalo (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), óxido de tungsteno (WO<sub>3</sub>, W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), óxido de plomo (PbO, PbO<sub>2</sub>), óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de antimonio (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), óxido de germanio (GeO<sub>2</sub>, GeO), óxido de lantano (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de rutenio (RuO<sub>2</sub>).

45 En una realización preferida, la composición de recubrimiento acuosa de la invención se usa como laca transparente y comprende:

- I) un 2 a un 15 % en peso, más preferiblemente un 2 a un 12 % en peso, lo más preferiblemente un 3 a un 10 % en peso y especialmente un 3 a un 9 % en peso del poliuretano (i);
- 50 II) un 25 a un 50 % en peso, más preferiblemente un 30 a un 45 % en peso y lo más preferiblemente un 31 a un 42 % en peso del polímero de vinilo (ii);
- III) un 35 a un 74 % en peso, más preferiblemente un 40 a un 70 % en peso y lo más preferiblemente un 45 a un 65 % en peso de agua;
- IV) un 0 a un 4 % en peso de aditivos inorgánicos transparentes;

donde I), II), III) y IV) suman todos un 100 %.

## ES 2 700 402 T3

En otra realización, la composición de recubrimiento acuosa de la invención se usa como laca pigmentada y comprende:

- I) un 1a un 10 % en peso, más preferiblemente un 1,5 a un 8 % en peso y lo más preferiblemente un 2 a un 6 % en peso del poliuretano (i);
- 5 II) un 10 a un 40 % en peso, más preferiblemente un 15 a un 35 % en peso y lo más preferiblemente un 20 a un 30 % en peso del polímero de vinilo (ii);
- III) un 30 a un 79 % en peso, más preferiblemente un 35 a un 60 % en peso y lo más preferiblemente un 40 a un 50 % en peso de agua;
- 10 IV) un 10 a un 30 % en peso, más preferiblemente un 16 a un 29 % en peso y lo más preferiblemente un 22 a un 28 % en peso de pigmento;

donde I), II), III) y IV) suman todos un 100 %.

El alargamiento a la rotura tal como se usa en la presente memoria es una medida del alargamiento a la rotura de una película sin soporte (es decir, no sobre un sustrato) y se mide usando un dispositivo de tracción Instron y se define como el alargamiento máximo hasta la rotura a una velocidad de alargamiento constante.

- 15 Preferiblemente cuando la composición acuosa (no pigmentada) está en forma de una película, tiene un alargamiento a la rotura de al menos un 140 % a un 10 % en peso de poliuretano, más preferiblemente al menos un 160 % a un 10 % en peso de poliuretano y especialmente al menos un 180 % a un 10 % en peso de poliuretano a temperatura ambiente.

- 20 Preferiblemente cuando la composición acuosa (no pigmentada) está en forma de una película, tiene un alargamiento a la rotura de al menos un 180 % a un 15 % en peso de poliuretano, más preferiblemente al menos un 200 % y lo más preferiblemente al menos un 220 % a temperatura ambiente.

Preferiblemente cuando la composición acuosa (no pigmentada) está en forma de una película, tiene un alargamiento a la rotura de al menos un 200 % a un 20 % en peso de poliuretano, más preferiblemente al menos un 220 % y lo más preferiblemente al menos un 250 % a temperatura ambiente.

- 25 Un recubrimiento pigmentado con un intervalo de concentración en volumen de pigmentación de un 10 a un 30 % en volumen, más preferiblemente un 15 a un 25 % en volumen, lo más preferiblemente un 18 a un 22 % en volumen, tiene un alargamiento a la rotura de al menos un 60 %, más preferiblemente un 80 % y lo más preferiblemente un 100 % a un 10 % de poliuretano a temperatura ambiente.

- 30 Un recubrimiento pigmentado con un intervalo de concentración en volumen de pigmentación de un 10 a un 30 % en volumen, más preferiblemente un 15 a un 25 % en volumen, lo más preferiblemente un 18 a un 22 % en volumen, tiene un alargamiento a la rotura de al menos un 100 %, más preferiblemente al menos un 120 % y lo más preferiblemente un 140 % a un 15 % de poliuretano ambiente.

- 35 Un recubrimiento pigmentado con un intervalo de concentración en volumen de pigmentación de un 10 a un 30 % en volumen, más preferiblemente un 15 a un 25 % en volumen, lo más preferiblemente un 18 a un 22 % en volumen, tiene un alargamiento a la rotura de al menos un 130 %, más preferiblemente al menos un 150 % y lo más preferiblemente un 170 % a un 20 % de poliuretano ambiente.

- 40 La composición de la invención, que se comenta anteriormente, tiene una combinación excepcionalmente ventajosa de baja temperatura mínima de formación de película (MFFT) y alta dureza y buenas propiedades de bloqueo. Se prefiere que la MFFT de la composición de la invención sea <25 °C, más preferiblemente <20 °C y lo más preferiblemente <15 °C. Al ser acuosa, el límite inferior de la MFFT para la composición de la invención será el punto de congelación de la fase de vehículo acuosa. Este será habitualmente aproximadamente 0 °C (quizá ligeramente menor si hay elementos constitutivos no disueltos, aunque no habitualmente por debajo de -20 °C).

- 45 La Tg de un polímero en la presente memoria representa la temperatura de transición vítrea y es bien conocida por ser la temperatura a la cual un polímero cambia de un estado vítreo quebradizo a un estado elastomérico. Los valores de Tg de los polímeros se pueden determinar experimentalmente usando técnicas tales como calorimetría de barrido diferencial (DSC) o calcular teóricamente usando la ecuación de Fox bien conocida donde la Tg (en Kelvin) de un copolímero que tiene "n" comonómeros copolimerizados se da por las fracciones en peso "W" y los valores de Tg de los respectivos homopolímeros (en Kelvin) de cada tipo de comonómero según la ecuación

$$1/Tg = W_1/Tg_1 + W_2/Tg_2 + \dots + W_n/Tg_n$$

- 50 La Tg calculada en Kelvin se puede convertir fácilmente a °C.

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

5 Los pesos moleculares se determinan en la presente memoria usando cromatografía de permeación en gel usando un polímero, p. ej., poliestireno, de peso molecular conocido como referencia. Los análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC) para la determinación de los pesos moleculares de los polímeros se realizaron en una GPC Alliance Waters 2690 con dos columnas consecutivas PL-gel (tipo C mixta, l/d = 300/7,5 mm) usando tetrahidrofurano (THF) como eluyente a 1 cm.sup.3/min y usando un detector del índice de refracción Alliance Waters 2410. Se disolvieron muestras correspondientes a aproximadamente 16 mg de material sólido en 8 cm.sup.3 de THF, y las mezclas se agitaron hasta que las muestras se disolvieron. Las muestras se dejaron reposar durante al menos 24 horas para un “desbobinado” completo y posteriormente se filtraron (Gelman Acrodisc 13 o 25 mm o CR PTFE; 0,45 µm) y se colocaron en una unidad de automuestreador de la GPC. Se usó un conjunto de patrones de poliestireno (analizados según DIN 55672) para calibrar la GPC.

Todas las especies con un peso molecular de menos de 1000 g/ml se ignoran al calcular el Mw.

15 El índice ácido se mide si los grupos iónicos son grupos de ácido carboxílico y grupos de ácido sulfónico. El índice ácido se mide según ASTM D1369-90 y se basan en polímero sólido.

El diámetro o tamaño de partícula promedio en peso en la presente memoria es el determinado por dispersión de la luz usando un Malvern Zeta Sizer 3000 HSa.

20 Las composiciones poliméricas acuosas de la invención se pueden usar en varias aplicaciones y para fines de este tipo se pueden además combinar o formular opcionalmente con otros aditivos o componentes (para formar composiciones), tales como antiespumantes, agentes de control reológico, espesantes, agentes dispersantes y estabilizantes (habitualmente tensioactivos), agentes humectantes, cargas, extendedores, fungicidas, bactericidas, agentes anticongelantes, ceras y pigmentos.

25 Las composiciones poliméricas acuosas se pueden usar, por ejemplo, apropiadamente formuladas si es necesario, para proporcionar películas, abrillantadores, barnices, lacas, pinturas, tintas y adhesivos. Sin embargo, son particularmente útiles y adecuadas para proporcionar la base de recubrimientos protectores para sustratos de madera (p. ej., suelos de madera), y plásticos y sustratos de papel.

Las composiciones (o composiciones) una vez aplicadas se pueden dejar que sequen de forma natural a temperatura ambiente, o el proceso de secado se puede acelerar por calor.

30 La presente invención se ilustra además ahora, pero no se limita en modo alguno, por referencia a los ejemplos siguientes. A menos que se especifique de otro modo, todas las partes, porcentajes y relacionados se basa en el peso. El prefijo C delante de un número de ejemplo denota que es comparativo.

#### Ejemplos:

Componentes y abreviaciones usados:

35 IPDI = Diisocianato de isoforona disponible de Bayer

DMPA = Ácido dimetilolpropiónico disponible de Perstorp Polyols

HDI = diisocianato de 1,6-hexametileno

NCO = grupo isocianato

TEA = trietilamina

40 CHDM = 1,4-ciclohexanodimetanol disponible de Eastman Chemical bv

Desmodur W = diisocianato de dicitlohexilmetano disponible de Bayer

EDA = Etilendiamina disponible de Delamine bv

MMA = Metilmetacrilato disponible de ECEM European Chemical Marketing bv (Tg 377 K)

MAA = Ácido metacrílico (Tg 501 K)

45 BMA = *n*-butilmetacrilato disponible de Arkema Nederland bv (Tg 293 K)

*n*-BA = *n*-butilacrilato disponible de BASF UK Ltd. (Tg 219 K)

2-EHA = 2-etilhexilacrilato disponible de Dow Benelux nv (Tg 223 K)

## ES 2 700 402 T3

DAAM = diacetona acrilamida (Tg 338 K)

3-MPA = ácido 3-mercaptopropiónico

IAA = ácido isoascórbico disponible de Brenntag Volkers Benelux bv

tBHPH = hidroperóxido de *tert*-butilo disponible de Akzo Nobel Chemicals bv

5 Fe(III)EDTA = Complejo hierro-ácido etilendiaminatetraacético, 1 % en agua

Proxel Ultra 10 = Conservante (1,2-bencisotiazolin-3-ona en agua) disponible de Lonza

Parmetol K-40 = Conservante (combinación a base de agua de clorometil/metilisotiazolona) disponible de Schuelke & Mayr GmbH

10 SR-10PG = resina sólida acrílica de estireno sin glicol disponible de Indulor Chemie con un índice ácido de 221 mg de KOH/g, Mw de 10 kilodaltons y una Tg teórica de 115 °C.

PolyTHF = poli(tetrametilen-éter)glicol con varios pesos moleculares promedio, p. ej., 2000, 1000 y 2900 g/mol, disponible de BASF

15 NeoRez R980 = dispersión de uretano alifático aniónico blanda basada en agua disponible de DSM con un índice ácido de 21 mg de KOH/g, un contenido de HDI de 0 % en peso y un contenido de DesmodurW por encima de un 35 % en peso.

BYK 346 = tensioactivo de silicona para recubrimientos acuosos disponible de Altana

Coatex BR100P = espesante de poliuretano disponible de Coatex (Arkema)

NeoCryl A1131 = dispersión de copolímero acrílico disponible de DSM con una fase con una Tg de 105 °C, un índice ácido de 17,2 mg de KOH/g y una segunda fase con una Tg de 64 °C y un índice ácido de 0 mg de KOH/g.

20 NeoCryl XK-99 = emulsión acrílica disponible de DSM con una fase con una Tg de -16,4 °C y un índice ácido de 28,8 mg de KOH/g y una segunda fase con una Tg de 80 °C y un índice ácido de 28,8 mg de KOH/g y una temperatura mínima de formación de película <0 °C.

Borchigel L75 = espesante de uretano disponible de Bayer

Dehydran 1293 = aditivo antiespumante disponible de Cognis; 10 % en butilglicol

25 Disperbyk 2015 = aditivo humectante y dispersante sin VOC ni disolventes disponibles de Altana

Tego Foamex 810 = copolímero de poliéter y siloxano concentrado antiespumante, contiene sílice pirógena, disponible de Evonik

Tioxide TR-92 = pigmento de dióxido de polímero disponible de Huntsman

### Polímeros de vinilo

30 Los polímeros de vinilo VP1, VP2, VP4, VP7 como se describe en la presente memoria tienen un peso molecular mayor de 100 000 g/mol. Los polímeros de vinilo VP5 y VP6 como se describe en la presente memoria tienen un peso molecular de menos de 600 000 g/mol. VP3 es una combinación de un polímero de vinilo que tiene un peso molecular mayor de 100 000 g/mol y un polímero de vinilo que tiene un peso molecular de menos de 60 000 g/mol.

### Polímero de vinilo (d) [VP1]

35 Un matraz de 2000 cm<sup>3</sup> equipado con un termómetro y un agitador de hélice se cargó con agua (627 g), laurilsulfato de sodio (8,6 g) y persulfato de amonio (0,44 g) y se calentó a 85 °C. A 85 °C, se añadió una mezcla de agua (415 g), laurilsulfato de sodio (36,8 g), persulfato de amonio (3,96 g), MAA (26,4 g), MMA (826,7 g) y 2-EHA (26,3 g) durante un periodo de 120 minutos. Al final de la alimentación, se agitó la reacción a 85 °C durante 30 minutos. Luego se añadió tBPHO (2,93 g de una disolución al 30 % en peso en agua) seguido de ácido isoascórbico (17,6 g de una disolución al 5 % en peso en agua). Después de 15 minutos a 85 °C, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el pH se ajustó a 7,5 a 8,0 con amoníaco (25 % en agua). Se añadió Proxel Ultra 10 (8,79 g) y se filtró el lote a través de una tela filtrante para eliminar cualquier coágulo formado durante la reacción. Sólidos: 45 %; pH 8,0; viscosidad 64 mPas; tamaño de partícula: 74 nm; índice ácido 48,4 mg de KOH/g; Tg 100 °C.

Polímero de vinilo (c): [VP2]

El mismo procedimiento como se describe anteriormente para VP1 con alimentación de monómero: MAA (26,38 g), MMA (233,41 g) y 2-EHA (619,55 g). Sólidos: 45 %; pH 8,0; viscosidad 51 mPas; tamaño de partícula: 98 nm; índice ácido 48,4 mg de KOH/g; Tg -18 °C.

5 Polímero de vinilo [VP3] (composición oligómero-polímero secuencial)

Un matraz de 2000 cm<sup>3</sup> equipado con un termómetro y un agitador de hélice se cargó con agua (533,2 g) y laurilsulfato de sodio (1,6 g) y se calentó a 85 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. A 70 °C se añadió un 10 % de una mezcla de agua (97,0 g), laurilsulfato de sodio (4,6 g), MAA (28,8 g), DAAM (14,4 g), BMA (28,8 g), MMA (168,4 g) y 3-MPA (5,8 g). A 75 °C se añadió una mezcla de agua (11,0 g) y persulfato de amonio (0,2 g). A 85 °C, se añadió el 90 % restante de la mezcla durante un periodo de 60 minutos. Conjuntamente con esta mezcla se añadió una mezcla de agua (33,2 g) y persulfato de amonio (0,6 g) durante un periodo de 70 minutos. Al final de la alimentación, se agitó la reacción a 85 °C durante 20 minutos. Luego, se enfrió el lote a 80 °C y se añadió una mezcla de agua (21,0 g) y amoníaco (23,0 g, 25 % en agua) en 15 minutos. El lote se agitó durante 20 minutos y se enfrió a 60 °C. A 60 °C, se añadió un 33 % de la mezcla de agua (7,2 g) y tBHPO (1,0 g de una disolución al 70 % en peso en agua). Seguido de la adición del 33 % de la mezcla de DAAM (12,4 g), n-BA (406,6 g) y MMA (187,0 g). Después de mezclar durante 15 minutos, se añade un 40 % de una disolución de agua (23,2 g) y ácido isoascórbico (1,4 g) que se ajusta a pH = 8,5 con amoníaco (25 % en agua). Después de que se alcance una temperatura máxima de 86 °C, se agitó el lote durante 10 minutos. Se añadió agua (100,6 g) y el lote se enfrió a 60 °C. Se añadió un 33 % de la mezcla de monómeros. Se añadió 1 % de Fe(III)EDTA en agua (0,02 g) y se agitó el lote durante 15 minutos. Se añadió un 33 % de la mezcla tBHPO/agua seguido de un 33,3 % de la mezcla restante de ácido isoascórbico/agua. Después de que se alcance una temperatura máxima de 86 °C, se agitó el lote durante 10 minutos. Se añadió agua (138,2 g) y el lote se enfrió a 60 °C. Se añadió un 33 % de la mezcla de monómeros y se agitó el lote durante 15 minutos. Se añadió un 33 % de la mezcla tBHPO/agua seguido de la mezcla restante de ácido isoascórbico/agua. Después de que se alcanzó una temperatura máxima de 86 °C se enfrió el lote a temperatura ambiente. Se añadió agua (115,0 g) seguido de Parnetol K-40 (2,2 g) y Proxel Ultra 10 (10,0 g). Se filtró el lote a través de una tela filtrante para eliminar cualquier coágulo formado durante la reacción. Sólidos: 43,5 %; pH: 7,5; viscosidad: 185 mPas; tamaño de partícula: 89 nm. Polímero de vinilo (d): Tg 99 °C; índice ácido 107 mg de KOH/g. Polímero de vinilo (c): Tg 18 °C; índice ácido 0 mg de KOH/g.

Polímero de vinilo (c) [VP4]

30 Un matraz de 2000 cm<sup>3</sup> equipado con un termómetro y un agitador de hélice se cargó con agua (627,6 g), laurilsulfato de sodio (8,6 g) y persulfato de amonio (0,4 g) y se calentó a 85 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. A 85 °C se añadió una mezcla de agua (340,0 g), laurilsulfato de sodio (32,8 g), MAA (26,4 g), 2-EHA (620,2 g) y MMA (233,6 g) durante un periodo de 120 minutos. Conjuntamente con esta mezcla, se añadió una mezcla de agua (75,4 g), laurilsulfato de sodio (4,0 g) y persulfato de amonio (4,0 g) (también durante 120 minutos). Al final de la alimentación, se agitó la reacción a 85 °C durante 15 minutos. Luego se añadió tBHPO (2,8 g de una disolución al 30 % en peso en agua) seguido de ácido isoascórbico (17,6 g de una disolución al 4,5 % en peso en agua). Después de 15 minutos a 85 °C, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el pH se ajustó a 8,0 con amoníaco (12,5 % en agua). Se añadió Proxel Ultra 10 (6,6 g) y se filtró el lote a través de una tela filtrante para eliminar cualquier coágulo formado durante la reacción. Sólidos: 45 %; pH 8,0; viscosidad 67 mPas; tamaño de partícula: 92 nm; Tg -18 °C; índice ácido 48,4 mg de KOH/g.

Oligómero de vinilo (d) [VP5]

45 Un matraz de 2000 cm<sup>3</sup> equipado con un termómetro y un agitador de hélice se cargó con agua (1071,4 g) y laurilsulfato de sodio (3,0 g) y se calentó a 85 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. A 70 °C se añadió un 10 % de una mezcla de agua (194,8 g), laurilsulfato de sodio (9,0 g), MAA (58,0 g), DAAM (29,0 g), BMA (58,0 g), MMA (338,2 g) y 3-MPA (11,6 g). A 75 °C se añadió una mezcla de agua (22,0 g) y persulfato de amonio (0,4 g). A 85 °C, se añadió el 90 % restante de la mezcla durante un periodo de 60 minutos. Conjuntamente con esta mezcla se añadió una mezcla de agua (66,6 g) y persulfato de amonio (1,0 g) durante un periodo de 70 minutos. Al final de la alimentación, se agitó la reacción a 85 °C durante 20 minutos. Luego, se enfrió el lote a 80 °C y se añadió una mezcla de agua (42,0 g) y amoníaco (46,2 g, 25 % en agua) en 15 minutos. El lote se agitó durante 20 minutos y se enfrió a temperatura ambiente. Se añadieron Parnetol K-40 (4,2 g) y Proxel Ultra 10 (19,98 g) y se filtró el lote a través de una tela filtrante para eliminar cualquier coágulo formado durante la reacción. Sólidos: 23,8 %; pH: 7,5; viscosidad: 10 mPas; Mwt: 16,6 kDa; Tg 100 °C; índice ácido 107 mg de KOH/g.

Copolímero estireno-acrílico con alto contenido ácido (d) [VP6]

55 Un matraz de 2000 cm<sup>3</sup> equipado con un termómetro y un agitador de hélice se cargó con agua (777,3 g) y SR-10PG (259,1 g) y se calentó a 85 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Durante el calentamiento, se añadió amoníaco (68,36 g, 25 % en agua) y se agitó el lote durante 70 minutos. El lote se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de una tela filtrante para eliminar cualquier coágulo. Sólidos: 22,3 %; pH: 8,5; viscosidad: 22 mPas.

Polímero de vinilo (d) [VP7]

El mismo procedimiento como se describe anteriormente para VP1 con la alimentación de monómero: MAA (26,38 g), MMA (580,92 g) y 2-EHA (272,04 g). Sólidos: 45 %; pH = 8,1; viscosidad 30 mPas; tamaño de partícula: 84 nm; índice ácido 48,4 mg de KOH/g; Tg 40 °C.

5 Poliuretanos:

Todos los poliuretanos como se describe en la presente memoria tienen 0 mmoles por g de enlaces olefinicamente insaturados (es decir, ningún enlace olefinicamente insaturado en absoluto).

El peso molecular promedio en peso (Mw) de los poliuretanos (después de la extensión de cadena) en los ejemplos a continuación está dentro del intervalo de 30 000 g/mol a 1 200 000 g/mol.

10 El índice ácido de los poliuretanos en los ejemplos a continuación está en el intervalo de 10 a 30 mg de KOH/g.

Poliuretano [PU1]:

15 Se preparó un prepolímero de poliuretano mezclando PolyTHF2000 (382 g), DMPA (26 g), HDI (78 g) y catalizador dilaurato de bitulilestaño en acetona (262 g). La mezcla se calentó a 60 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que el contenido de NCO alcanzó <1,5 % de NCO/g de resina. Se enfrió la mezcla y se añadió TEA (12 g) antes de añadir agua como extensor de cadena y dispersar el prepolímero. El disolvente se eliminó por destilación a vacío hasta que el contenido de sólido alcanzó un valor estable. El contenido del reactor se enfrió aún más y se liberó el vacío. El contenido de sólidos fue un 38 % en peso. Viscosidad 200 mPas; pH 7,1, tamaño de partícula: 90 nm, sedimento por debajo del 0,1 %; índice ácido 22,4 mg de KOH/g.

Poliuretano [PU2]

20 Se preparó un prepolímero de poliuretano mezclando PolyTHF1000 (308 g), DMPA (18 g), CHDM (4 g), HDI (110 g) y dilaurato de bitulilestaño en acetona (237 g). La mezcla se calentó a 60 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que el contenido de NCO alcanzó <2,33 % de NCO/g de resina. Se enfrió la mezcla y se añadió TEA (8 g) antes de añadir agua como extensor de cadena y dispersar el prepolímero. El disolvente se eliminó por destilación a vacío hasta que el contenido de sólido alcanzó un valor estable. El contenido del reactor se enfrió aún más y se liberó el vacío. El contenido de sólidos fue un 40 % en peso. Viscosidad 6030 mPas; pH 7,7, tamaño de partícula: 145 nm, sedimento por debajo del 0,3 %; índice ácido 16,7 mg de KOH/g; Mw 121,136 g/mol.

Poliuretano [PU3]

30 Se preparó un prepolímero de poliuretano mezclando PolyTHF2900 (372 g), DMPA (18 g), HDI (53 g) y dilaurato de bitulilestaño en acetona (239 g). La mezcla se calentó a 60 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que el contenido de NCO alcanzó <0,65 % de NCO/g de resina. Se enfrió la mezcla y se añadió TEA (9 g) antes de añadir agua como extensor de cadena y dispersar el prepolímero. El disolvente se eliminó por destilación a vacío hasta que el contenido de sólido alcanzó un valor estable. El contenido del reactor se enfrió aún más y se liberó el vacío. El contenido de sólidos fue un 40 % en peso. Viscosidad 450 mPas; pH 7,1, tamaño de partícula: 104 nm, sedimento por debajo del 0,3 %; índice ácido 16,7 mg de KOH/g; Mw 59,734 g/mol.

35 Poliuretano [PU4]

40 Se preparó un prepolímero de poliuretano mezclando PolyTHF1000 (282 g), DMPA (18 g), CHDM (4 g), HDI (53 g) DesmodurW (83 g) y dilaurato de bitulilestaño en acetona (237 g). La mezcla se calentó a 60 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que el contenido de NCO alcanzó <2,24 % de NCO/g de resina. Se enfrió la mezcla y se añadió TEA (8 g) antes de añadir agua como extensor de cadena y dispersar el prepolímero. El disolvente se eliminó por destilación a vacío hasta que el contenido de sólido alcanzó un valor estable. El contenido del reactor se enfrió aún más y se liberó el vacío. El contenido de sólidos fue un 40 % en peso. Viscosidad 25 mPas; pH 7,2, tamaño de partícula: 127 nm; sedimento por debajo del 0,3 %; índice ácido 16,7 mg de KOH/g; Mw 50,998 g/mol.

Poliuretano [PU-5]

45 Se preparó un prepolímero de poliuretano mezclando PolyTHF2000 (528 g), DMPA (40 g), HDI (69 g), IPDI (162 g) y dilaurato de bitulilestaño. La mezcla se calentó a 90°C y se mantuvo a esta temperatura hasta que el contenido de NCO alcanzó <5,9 % de NCO/g de resina. Se enfrió la mezcla a 60 °C y se añadió TEA (24 g). Se enfrió el prepolímero en agua y se extendió con EDA (29 g). El contenido de sólidos fue un 34 % en peso. Viscosidad 30 mPas; pH 7,7, tamaño de partícula: 80 nm; sedimento por debajo del 0,1 %; índice ácido 20,9 mg de KOH/g.

**Ejemplos:**

50 Todas las mezclas de polímeros se prepararon mezclando los polímeros descritos anteriormente. En primer lugar, se elaboraron las mezclas entre los polímeros acrílicos empezando con el polímero acrílico con la mayor cantidad y luego mezclando el segundo polímero acrílico con el primer polímero acrílico en agitación y, posteriormente, se

## ES 2 700 402 T3

añadieron las dispersiones de poliuretano en agitación. Todas estas mezclas comprenden menos de un 0,5 % en peso de disolvente en base a la composición total.

Las mezclas se muestran a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Polímeros	Polímeros en gramos de dispersión en la mezcla	Relación % s/s
1#	PU1/VP1/VP2	10 / 45 / 45	8,6/45,7/45,7
2	PU-2/VP3	3,88 / 31,12	10/90
3	PU-3/VP4/VP5	7,71 / 55,7 / 44,3	8/64,4/27,6
4	PU-3/VP4/VP5	3,14 / 17,7 / 14,1	10/63/27
5	PU-3/VP4/VP5	4,73 / 16,85 / 13,4	15/59,5/25,5
6	PU-3/VP4/VP5	6,35 / 15,9 / 12,7	20/56/24
7	PU-4/VP4/VP6	4,27 / 27,6 / 13,1	10/72/18
8*	PU-4/VP4/VP6	31,42 / 67,7 / 32,3	25/60/15
9	PU-5/VP4/VP6	4,73 / 24,6 / 15,6	10/67,5/22,5
10	PU-5/VP4/VP6	14,4 / 61,2 / 38,8	12/66/22

5

Ejemplos comparativos:

Ejemplo comparativo C1:

Consistió en una mezcla de un 90 % en peso del polímero de vinilo [VP7] con una Tg de 40 °C con un 10 % en peso de poliuretano [PU1].

10 Ejemplo comparativo C2:

Documento GB 2362387, Ejemplo 5: Síntesis y mezcla posterior de la composición de polímero acrílico secuencial blando/duro AP5 como se describe en la página 18, línea 36 a la página 19, línea 2 y la Tabla 2 con un 10 % y 30 % de R-980.

15 (10 % de R-980/90 % de AP5) se añadió 16,67 g de NeoRez R-980 en agitación a 150 g de AP5. A 45 g del aglutinante, se añadieron en agitación 1,1 g de butilglicol al 50 % en peso en agua con una gotita de amoníaco, 0,3 g de BYK 346 y 0,35 g de Coatex BR100P al 50 % en peso.

(30 % de R-980/70 % de AP5) se añadió 42,86 g de R-980 en agitación a 100 g de AP5. A 45 g del aglutinante, se añadieron en agitación 1,1 g de butilglicol al 50 % en peso en agua con una gotita de amoníaco, 0,3 g de BYK 346 y 0,35 g de Coatex BR100P al 50 % en peso.

20 Ejemplo comparativo C3

Publicación internacional WO99/16805, ejemplo 7: Síntesis del uretano/polímero acrílico 25/75 como se describe en la página 26, línea 30 a la página 28, línea 19. El contenido de isocianato era del 76 %. A 45 g de esta dispersión de uretano/polímero acrílico, se añadieron en agitación 1,1 g de butilglicol al 50 % en peso en agua con una gotita de amoníaco, 0,3 g de BYK 346 y 0,35 g de Coatex BR100P al 50 % en peso.

25 Ejemplo comparativo C4

Solicitud internacional WO2005/023947, se preparó el ejemplo 3 a relaciones menores uretano-acrílico porque la relación uretano-acrílico descrita del ejemplo 3 es un 45 % en peso de poliuretano A1 y un 55 % en peso de acrílico, esto corresponde a un 39,4 % de sólido sobre sólido del poliuretano A1 (35 % de polímero B1: NeoCryl A1131 y

20 % de polímero de vinilo C2: NeoCryl XK-99). Se preparó una relación uretano-acrílico (10 % y 30 % en sólidos que mantienen la misma relación entre polímero B1 y polímero de vinilo C2).

Ejemplo comparativo C5

- 5 El ejemplo 1 de la publicación internacional WO2012/084668, con una relación uretano-acrílico de 30/70, se reprodujo como se describe en la página 29, líneas 9 a 30 (poliuretano PU-1 con un contenido de poliisocianato del 42 % en peso), la uretano-acrílico se describió en la página 31, línea 37 a la página 32, línea 38 (ejemplo 1). El PU-1 tenía un contenido de poliisocianato del 42 % en peso. El acrílico tenía un índice ácido de 0 mg de KOH/g.

Formulaciones:

- 10 Posteriormente, las mezclas se formularon en composiciones de recubrimiento. Las formulaciones transparentes contenían menos de un 1,5 % en peso de disolvente en base a la formulación total. Las formulaciones pigmentadas contenían menos de un 2 % en peso de disolvente en base a la formulación total.

Formulación transparente 1:

A 30 mg de la mezcla de aglutinante como se describe en los ejemplos 2 a 7, 9 y 10, se añadieron, en agitación, 12,09 g de agua, 0,38 g de butildiglicol (BDG), 0,32 g de Dehydran 1293 y 1,53 g de Borchigel L75 al 25 % en peso.

- 15 Formulación transparente 2:

A 45 g de la mezcla de aglutinante como se describe en el ejemplo 8, se añadieron en agitación 1,1 g de butilglicol (BG) al 50 % en peso en agua con una gotita de amoníaco, 0,3 g de BYK 346 y 0,35 g de Coatex BR100P al 50 % en peso.

Formulación transparente 3:

- 20 A 75 g de la mezcla de aglutinante como se describe en el ejemplo 1 y en el ejemplo comparativo 1, se añadieron, en agitación, 32,14 g de agua, 0,94 g de butildiglicol (BDG), 0,81 g de Dehydran 1293 y 1,91 g de Borchigel L75 al 50 % en peso.

Formulación pigmentada:

La preparación de la pasta pigmentada se muestra en la tabla 2 a continuación.

- 25 A 35 g de la mezcla de aglutinante como se describe en los ejemplos 4 y 6, se añadieron en agitación 0,88 g de butilglicol (BG) al 50 % en peso en agua con una gotita de amoníaco, 1,7 g de Borchigel L75 al 25 % en peso y 16,5 g de pasta de pigmento.

Tabla 2

Pasta de pigmento	Partes en peso	100
Agua desmineralizada	6	19,8
Disperbyk 2015	1	3,3
Tego Foamex 810	0,2	0,66
Coatex BR100P/desmin. 1:1	0,1	0,33
Tioxide TR-92	22,8	75,91
Total	30,1	100
El PVC de todos los ejemplos pigmentados es el 21 % (v/v)		

Métodos de análisis de las mezclas

Determinación del alargamiento a la rotura

5 Se fabricaron películas libres de las películas formuladas aplicando 400 micrómetros de películas húmedas en placas de vidrio que contenían papel antiadhesivo. Se dejaron secar estas películas durante 4 horas en condiciones ambiente, seguido del envejecimiento durante 16 horas a 52 °C. Posteriormente, la película se retiró de la placa de vidrio y, de las películas libres, se cortaron al menos 4 muestras en forma de mancuerna utilizando una cuchilla DIN 52-910-53. Se midió el espesor de la película. Se realizó un experimento de tensión-deformación usando un instrumento Instron™ 5565 a una velocidad de banco de estiramiento de 30 mm/min.

10 Para el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, el envejecimiento se llevó a cabo durante 16 horas a 50 °C y la velocidad de banco de estiramiento fue de 100 mm/min.

Determinación de la resistencia al bloqueo

15 Se fabricaron películas aplicando películas húmedas de 100 micrones a tarjeta Leneta 2A. Estas películas se dejaron secar durante 1 hora en condiciones ambiente, seguido de envejecimiento durante 16 horas a 52 °C. La resistencia al bloqueo se ensayó poniendo las películas frente a frente y colocando un peso de 1 kG/cm<sup>2</sup> durante 4 horas en condiciones ambiente. Después de este periodo de ensayo, se separaron las películas manualmente y se dio una puntuación (0-5) de la resistencia al bloqueo. [0] = separación deficiente y [5] = separación excelente.

Los resultados de los ejemplos se muestran a continuación en la tabla 3:

Tabla 3

Ejemplo	Polímeros	Relación % s/s	Alargamiento a la rotura - transparente [resistencia al bloqueo]	Alargamiento a la rotura - pigmentada [resistencia al bloqueo]
1#	PU1/VP1/VP2	10/45/45	450 %	
2	PU-2/VP3	10/90	305 % [5]	
3	PU-3/VP4/VP5	8/64,4/27,6	368 % [2]	
4	PU-3/VP4/VP5	10/63/27	438 % [4]	83 % [4-5]
5	PU-3/VP4/VP5	15/59,5/25,5	456 % [4]	
6	PU-3/VP4/VP5	20/56/24	654 %	132 % [5]
7	PU-4/VP4/VP6	10/72/18	486 %	
8*	PU-4/VP4/VP6	25/60/15	688 %	
9	PU-5/VP4/VP6	10/67,5/22,5	195 % [2]	
10	PU-5/VP4/VP6	12/66/22	176 % [4]	

20 Los resultados de los ejemplos comparativos se muestran a continuación en la tabla 4

Tabla 4

Ejemplo comparativo	Alargamiento a la rotura %	Comentario
Ejemplo comparativo C1: 90 % en peso de [VP3] con 10 % en peso de [PU1].	130 %	
Ejemplo comparativo C2 Relación de mezcla R-980/AP5 10/90 (sólido/sólido)	<10 %	Película demasiado quebradiza para retirarla del papel antiadhesivo
Ejemplo comparativo C2 Relación de mezcla R-980/AP5 30/70 (sólido/sólido)	<10 %	Película demasiado quebradiza para retirarla del papel antiadhesivo
Ejemplo comparativo C3 Publicación internacional WO99/16805 ej. 7 uretano/acrílico 25/75	<10 %	Película demasiado quebradiza para retirarla del papel antiadhesivo
Ejemplo comparativo C4 Relación de mezcla poliuretano A1/polímero B1/polímero de vinilo C2 (sólido/sólido) 10/57,3/32,7)	<10 %	Película demasiado quebradiza para retirarla del papel antiadhesivo
Ejemplo comparativo C4 Relación de mezcla poliuretano A1/polímero B1/polímero de vinilo C2 (sólido/sólido) 30/44,5/25,5)	<10 %	Película demasiado quebradiza para retirarla del papel antiadhesivo
Ejemplo comparativo C5 Publicación internacional WO2012/084668	111 % (no formulado)	
	10 % pigmentado	

Los ejemplos muestran que el alargamiento a la rotura está sustancialmente mejorado con respecto a los ejemplos comparativos.

- 5 El ejemplo comparativo C1 muestra el alargamiento a la rotura mezclando un 10 % en peso de un poliuretano con una composición vinílica que consiste en una única fase con Tg de 40 °, que es la composición promedio de los dos polímeros de vinilo del ejemplo 1. El ejemplo comparativo C2 muestra que simplemente reducir el % en peso de poliuretano del ejemplo descrito no es suficiente para obtener un buen alargamiento a la rotura.

Los ejemplos comparativos C3 y C5 muestran que un alto % en peso de poliisocianato es perjudicial para el alargamiento a la rotura.

- 10 El ejemplo comparativo C4 muestra que simplemente reducir el % en peso de poliuretano del ejemplo descrito no es suficiente para obtener un buen alargamiento a la rotura.

**REIVINDICACIONES**

1. Composición polimérica acuosa que comprende:
- (i) un 5 a un 30 % en peso de poliuretano obtenido por medio de la reacción de:
- (a)
- 5 (1) un 9 a un 31 % en peso de al menos un poliisocianato;
- (2) un 0 a un 8 % en peso de al menos un compuesto reactivo al isocianato con un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 50 a 500 g/mol, que contiene grupos dispersantes en agua iónicos o potencialmente iónicos;
- (3) un 0 a un 91 % en peso de al menos un compuesto reactivo al isocianato con un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 501 a 5000 g/mol contiene grupos dispersantes en agua iónicos o potencialmente iónicos;
- 10 (4) un 0 a un 91 % en peso de al menos un compuesto reactivo al isocianato con un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 501 a 5000 g/mol no comprendido en (3);
- donde (3) y (4) suman de un 57 a un 91 % en peso;
- (5) un 0 a un 10 % en peso de al menos un compuesto reactivo al isocianato con un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 50 a 500 g/mol no comprendido en (2);
- 15 donde (1), (2), (3), (4) y (5) suman hasta un 100 %; y
- (b) al menos un compuesto de extensión de cadena;
- en el que el índice ácido del poliuretano resultante (i) está entre 3 y 40 mg de KOH/g;
- (ii) un 70 a un 95 % en peso de polímero de vinilo que comprende
- (c) un 20 a un 90 % en peso de polímero de vinilo con una  $T_g < 20$  °C, como se determina según la descripción;
- 20 (d) un 10 a un 80 % en peso de polímero de vinilo con una  $T_g \geq 20$  °C;
- en donde (c) y (d) suman hasta un 100 %; donde al menos uno de (c) y (d) contiene grupos funcionales ácidos con un índice ácido en el intervalo de 15 a 240 mg de KOH/g, como se determina según la descripción; y en donde (i) y (ii) suman hasta un 100 %.
- 25 2. Composición polimérica acuosa según la reivindicación 1 en la que el porcentaje en peso de (i) y (ii) conjuntamente es mayor de un 60 % en peso de la composición total.
3. Composición polimérica acuosa según la reivindicación 1 o 2 en la que al menos uno de (c) y (d) contiene grupos funcionales ácidos, de modo que el índice ácido del polímero de vinilo resultante está en el intervalo de 15 a 100 mg de KOH/g.
- 30 4. Composición polimérica acuosa según la reivindicación 1 o 2 en la que al menos uno de (c) y (d) contiene grupos funcionales ácidos, de modo que el índice ácido del polímero de vinilo resultante está en el intervalo de 101 a 240 mg de KOH/g.
5. Composición polimérica acuosa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que la  $T_g$  del polímero de vinilo (d) es al menos 30 °C mayor que la  $T_g$  del polímero de vinilo (c).
- 35 6. Composición polimérica acuosa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que la relación en peso del polímero de vinilo (c) con respecto al polímero de vinilo (d) está en el intervalo de 35/65 a 90/10.
7. Composición polimérica acuosa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que al menos el 50 % en peso de la cantidad total de poliisocianato (1) usado comprende poliisocianato alifático.
8. Composición polimérica acuosa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que al menos el 30 % en peso de la cantidad total de poliisocianato (1) usado se selecciona de diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de pentametileno y o mezclas de los mismos.
- 40 9. Composición polimérica acuosa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el índice ácido del poliuretano está en el intervalo de 6 a 35 mg de KOH/g.
10. Composición polimérica acuosa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes que contiene menos de un 10 % en peso de disolvente.

11. Uso de la composición polimérica acuosa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes como una laca transparente en la que dicha laca comprende:
- I) un 2 a un 15 % en peso del poliuretano (i);
  - II) un 25 a un 50 % en peso de polímero de vinilo (ii);
- 5 III) un 35 a un 74 % en peso de agua;
- IV) un 0 a un 4 % en peso de aditivos inorgánicos transparentes
- donde I), II), III) y IV) suman todos un 100 %.
12. Laca transparente como se define en la reivindicación 11 que, cuando está en forma de una película, tiene un alargamiento a la rotura de al menos un 140 % con un 10 % en peso de poliuretano a temperatura ambiente.
- 10 13. Laca transparente como se define en la reivindicación 12 que, cuando está en forma de una película, tiene un alargamiento a la rotura de al menos un 160 % con un 10 % en peso de poliuretano a temperatura ambiente.
14. Uso de la composición polimérica acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como una laca pigmentada en la que dicha laca comprende:
- I) un 1 a un 10 % en peso del poliuretano (i);
- 15 II) un 10 a un 40 % en peso de polímero de vinilo (ii);
- III) un 30 a un 79 % en peso de agua;
- IV) un 10 a un 30 % en peso de pigmento;
- donde I), II), III) y IV) suman todos un 100 %.
- 20 15. Laca transparente como se define en la reivindicación 14 con un intervalo de concentración en volumen de pigmento de un 10 a un 30 % en volumen que, cuando está en forma de una película, tiene un alargamiento a la rotura de al menos un 60 % con un 10 % en peso de poliuretano a temperatura ambiente.
16. Método de recubrir un sustrato usando una laca según cualquiera de las reivindicaciones 11 y 14.
17. Método de recubrir un sustrato que comprende una laca según cualquiera de las reivindicaciones 11 y 14.