

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 311**

51 Int. Cl.:

C08J 3/03	(2006.01)
C08G 18/75	(2006.01)
C08G 18/79	(2006.01)
C08G 18/08	(2006.01)
C08G 18/10	(2006.01)
C08G 18/22	(2006.01)
C08G 18/32	(2006.01)
C08L 75/08	(2006.01)
C08G 18/48	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2015 PCT/EP2015/081040**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016 WO16102596**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2015 E 15817365 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 3237480**

54 Título: **Composición de recubrimiento acuosa con tacto suave tras el secado**

30 Prioridad:

23.12.2014 EP 14200188

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

28.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SWAANS, ROEL JOHANNES MARINUS;
TENNEBROEK, RONALD;
OVERBEEK, GERARDUS CORNELIS y
DE KOK, PAUL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 706 311 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 de recubrimiento acuosa con tacto suave tras el secado

5 La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento acuosa que comprende un híbrido de uretano-acrílico, a un proceso para preparar una composición de este tipo y a un recubrimiento obtenido a partir de una composición de este tipo, proporcionando el recubrimiento una sensación de tacto suave con buena transparencia para superficies recubiertas con esta composición y/o teniendo el recubrimiento buenas propiedades mecánicas, como, por ejemplo, resistencia al bloqueo, y/o buenas propiedades de barrera, como, por ejemplo, resistencia al agua y/o al café.

10 Las composiciones de recubrimiento se han usado durante mucho tiempo para producir recubrimientos que tienen características de recubrimiento deseadas. Tradicionalmente, los recubrimientos tienen una función visual. Por ejemplo, protegen el producto impreso y acaban la imagen impresa. Los recubrimientos hápticos proporcionan propiedades adicionales. Las propiedades hápticas también van dirigidas a los otros sentidos de una persona y posibilitan un marketing multisensorial. La sensación y el tacto es un proceso inconsciente que se considera muy importante en la percepción de materiales. El recubrimiento de una superficie con un acabado de sensación suave pretende proporcionar una sensación al tacto cálida, suave, y también proporciona una sensación de calidad suprema al objeto. Pueden crearse superficies que proporcionan una sensación suave o de terciopelo o que recuerdan al ante. Lujoso y sofisticado son palabras usadas a menudo para describir el efecto que puede producir un recubrimiento háptico.

15 Muy a menudo, los aspectos visuales de los sustratos son importantes y por tanto la transparencia del recubrimiento es crucial. Con un recubrimiento mate, pero transparente, pueden potenciarse significativamente los colores en los materiales impresos. Por ejemplo, las paletas de color más oscuras parecerán más apagadas, sofisticadas, cuando se aplica un recubrimiento de tacto suave mate. Además, los sustratos de madera mantienen una impresión natural mediante el uso de estos recubrimientos.

20 Un comportamiento de escurrido tan uniforme como sea posible, una buena resistencia a la abrasión y una muy buena resistencia al bloqueo se consideran propiedades importantes en las áreas de aplicación de estos recubrimientos. En el caso de que el recubrimiento tiene una mala resistencia al bloqueo, puede haber una adhesión no deseable entre dos superficies recubiertas.

25 El documento WO2010015494 describe una composición de recubrimiento de un solo componente a base de una dispersión acuosa de poliuretano aniónica con un tamaño medio de partícula por encima de los 600 nm y un contenido en ácido (bajo) especificado. Se reivindican propiedades de tacto suave, sin embargo, se ha encontrado que las propiedades mecánicas, como la resistencia al bloqueo, y las propiedades de barrera, como la resistencia al café, son malas.

30 Las propiedades mecánicas y de barrera pueden potenciarse mediante el uso de composiciones de recubrimiento de dos componentes como recubrimientos de tacto suave que comprenden reticulantes de poliisocianato y aglutinantes acuosos tal como se describe en los documentos EP1647399, US2008021153, WO2012052406, US2010092766. Sin embargo, las desventajas de tales sistemas son la corta vida útil, la manipulación de reticulantes de poliisocianato tóxicos y la reacción secundaria de isocianato con agua que provoca burbujas de dióxido de carbono atrapadas en el recubrimiento final. Además, estos sistemas de dos componentes todavía pueden demostrar una mala transparencia.

35 Una composición de recubrimiento de un solo componente en el contexto de la presente invención debe entenderse como composiciones de recubrimiento que no es necesario someter a reticulación tras el secado para obtener un recubrimiento. Por tanto, no es necesario que la composición de recubrimiento acuosa que se aplica a un sustrato contenga un componente de reticulación para obtener un recubrimiento, y por tanto la vida útil de la composición de recubrimiento de un solo componente es mayor que la de una composición de recubrimiento a la que es necesario añadir un componente de reticulación con el fin de obtener un recubrimiento.

40 El objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de recubrimiento acuosas que puedan aplicarse como composiciones de recubrimiento de un solo componente y que puedan dar como resultado un recubrimiento de tacto suave combinado con buena transparencia, buena resistencia al bloqueo y/o buenas propiedades de barrera, como resistencia al agua, resistencia al etanol, resistencia a detergentes y/o resistencia al café.

45 Los inventores han encontrado sorprendentemente que el uso de híbridos de uretano-acrílico puede dar como resultado propiedades mecánicas mejoradas, como resistencias al bloqueo, y/o propiedades de barrera mejoradas, como resistencia al agua, resistencia al etanol, resistencia a detergentes y/o resistencia al café, y también combinar una buena transparencia en recubrimientos de tacto suave.

Por consiguiente, el objeto de la presente invención se ha alcanzado proporcionando una composición de recubrimiento acuosa que tiene un tacto suave tras el secado que comprende partículas poliméricas dispersadas, en la que

- 5 (i) las partículas poliméricas dispersadas son partículas híbridas de poliuretano-polímero de vinilo obtenidas mediante polimerización por radicales libres de al menos un monómero de vinilo en presencia de un poliuretano,
- (ii) el poliuretano y el polímero de vinilo en las partículas híbridas están presentes en una razón en peso de poliuretano con respecto a polímero de vinilo que oscila entre 1:1 y 20:1,
- 10 (iii) el poliuretano es el producto de reacción de al menos los siguientes componentes:
 - (a) desde el 5 hasta el 40% en peso de al menos un isocianato funcional orgánico,
 - 15 (b) desde el 0,5 hasta el 4% en peso de un compuesto reactivo con isocianato que contiene grupos que se dispersan en agua iónicos o potencialmente iónicos que tiene un peso molecular de desde 100 hasta 500 g/mol,
 - 20 (c) desde el 40 hasta el 80% en peso de al menos un diol que tiene un peso molecular de desde 500 hasta 5000 y preferiblemente una temperatura de transición vítrea de desde -110°C hasta +110°C,
 - (d) desde el 0 hasta el 10% en peso de al menos un compuesto de extensión de cadena de hidrógeno activo con una funcionalidad de al menos 2 (distinto del agua),
 - 25 (e) desde el 0 hasta el 10% en peso de al menos un diol que tiene un peso molecular por debajo de 500 g/mol,

proporcionándose las cantidades de (a), (b), (c), (d) y (e) en relación con la cantidad total de componentes usados para preparar el poliuretano de los que provienen los bloques de construcción del poliuretano, y

- 30 estando presentes los grupos isocianato e hidroxilo en los componentes usados para preparar el poliuretano en una respectiva razón molar (de NCO con respecto a OH) en el intervalo de desde 0,8:1 hasta 5:1, preferiblemente desde 1,05:1 hasta 5:1 e incluso más preferiblemente desde 1,1:1 hasta 3,5:1.

Preferiblemente, la composición de recubrimiento acuosa que tiene un tacto suave tras el secado comprende el 90-99,9% en peso de partículas poliméricas dispersadas y el 0,1-10% en peso de tensioactivo (proporcionándose las cantidades en relación con la cantidad total de partículas poliméricas dispersadas y tensioactivo).

Más preferiblemente, la composición de recubrimiento acuosa comprende

- 40 (A) el 75 - 99,7% en peso de partículas poliméricas dispersadas,
- (B) del 0,2 al 15% en peso de aditivo de reología,
- (C) del 0,1 al 10% en peso de tensioactivo,
- 45

proporcionándose las cantidades de (A), (B) y (C) en relación con la cantidad total de partículas poliméricas dispersadas, aditivo de reología y tensioactivo.

La composición de recubrimiento acuosa según la presente invención comprende partículas híbridas de poliuretano-polímero de vinilo dispersadas obtenidas mediante polimerización por radicales libres de al menos un monómero de vinilo en presencia de un poliuretano, preferiblemente un poliuretano de cadena extendida acuoso.

El poliuretano y el polímero de vinilo en las partículas híbridas están presentes en una razón en peso de poliuretano con respecto a polímero de vinilo que oscila entre 1:1 y 20:1, preferiblemente entre 2:1 y 16:1, incluso más preferiblemente entre 3:1 y 12:1, incluso más preferiblemente entre 4:1 y 12:1 e incluso más preferiblemente entre 4:1 y 10:1.

En la técnica se conocen métodos para preparar poliuretanos y se describen en, por ejemplo, the Polyurethane Handbook 2nd Edition, a Carl Hanser publication, 1994, de G. Oertel. El poliuretano (A) puede prepararse de manera convencional haciendo reaccionar al menos un poliisocianato orgánico con al menos un componente reactivo con isocianato mediante métodos ampliamente conocidos en la técnica anterior. Los grupos reactivos con isocianato incluyen -OH, -SH, -NH- y -NH₂. Habitualmente, en primer lugar, se forma un prepolímero de poliuretano terminado con isocianato, que entonces se somete a extensión de cadena con un compuesto que contiene hidrógeno activo, aunque también puede prepararse un poliuretano sin una etapa de extensión de cadena.

65

El poliuretano presente en la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención se obtiene haciendo reaccionar al menos componentes (a), (b), (c) y opcionalmente (d) y opcionalmente (e).

Componente (a)

5 El componente (a) es al menos un isocianato funcional orgánico. La cantidad de componente (a) en relación con la cantidad total de componentes usados para preparar el poliuretano es de desde el 5 hasta el 40% en peso y preferiblemente desde el 10 hasta el 35% en peso.

10 Los ejemplos de isocianatos difuncionales orgánicos adecuados (componente (a)) incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano (4,4'-H₁₂ MDI), diisocianato de p-xilileno, diisocianato de p-tetrametilxileno (p-TMXDI) (y su metaisómero m-TMXDI), diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno hidrogenado, diisocianato de 2,6-tolueno hidrogenado, diisocianato de 4,4'-difenilmetano (4,4'-MDI), poliisocianatos de polimetileno-polifenilo, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, isocianato de 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexilo (IMCI) y diisocianato de 1,5-naftileno. Isocianatos difuncionales orgánicos preferidos son IPDI y/o H₁₂MDI, que proporcionan un bajo amarillamiento mejorado. Pueden usarse mezclas de isocianatos difuncionales orgánicos. Convenientemente, el componente (a) 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, en relación con el peso total de componente (a).

Componente (b)

25 El componente (b) es al menos un compuesto reactivo con isocianato que contiene grupos que se dispersan en agua iónicos o potencialmente iónicos y que tiene un peso molecular (promedio en número) de desde 100 hasta 500 g/mol. La cantidad de componente (b) en relación con la cantidad total de componentes usados para preparar el poliuretano es de desde el 0,5 hasta el 4% en peso, preferiblemente desde el 0,8 hasta el 3,2% en peso e incluso más preferiblemente desde el 1 hasta el 2,5% en peso. Tal como se usa en el presente documento, grupo de dispersión potencialmente aniónico significa un grupo que, en las condiciones relevantes, puede convertirse en un grupo aniónico mediante la formación de sal (es decir, desprotonando el grupo mediante una base).

30 El componente (b) comprende cualquier poliol adecuado, preferiblemente diol, que contiene grupos que se dispersan en agua iónicos o potencialmente iónicos. Grupos que se dispersan en agua iónicos preferidos son grupos que se dispersan en agua aniónicos. Grupos que se dispersan en agua aniónicos preferidos son grupos ácido carboxílico, fosfórico y/o sulfónico. Los ejemplos de tales compuestos incluyen dioles que contienen carboxilo, por ejemplo, ácidos dihidroxialcanoicos tales como ácido 2,2-dimetilpropiónico (DMPA) o ácido 2,2-dimetilbutanoico (DMBA). Alternativamente, pueden usarse grupos sulfonato como grupos que se dispersan en agua potencialmente aniónicos. Los grupos que se dispersan en agua aniónicos están de manera preferible completa o parcialmente en forma de una sal. La conversión en la forma de sal se efectúa opcionalmente mediante la neutralización del prepolímero de poliuretano con una base, preferiblemente durante la preparación del prepolímero de poliuretano y/o durante la preparación de la composición acuosa de la presente invención. Si se neutralizan los grupos que se dispersan en agua aniónicos, la base usada para neutralizar los grupos es preferiblemente amoniaco, una amina o una base inorgánica. Las aminas adecuadas incluyen aminas terciarias, por ejemplo, trietilamina o N,N-dimetiletanolamina. Las bases inorgánicas adecuadas incluyen hidróxidos y carbonatos alcalinos, por ejemplo, hidróxido de litio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. También puede usarse un hidróxido de amonio cuaternario, por ejemplo, N⁺(CH₃)₄(OH). Generalmente se usa una base que proporciona contraiones que pueden desearse para la composición. Por ejemplo, los contraiones preferidos incluyen Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺ y sales de amonio sustituidas. También pueden usarse grupos dispersables en agua catiónicos, pero son menos preferidos. Los ejemplos incluyen grupos piridina, grupos imidazol y/o grupos amonio cuaternario, que pueden estar neutralizados o ionizados permanentemente (por ejemplo, con dimetilsulfato). Un componente (b) muy adecuado es ácido dimetilpropiónico (DMPA).

35 El agente neutralizante se usa preferiblemente en una cantidad tal, que la razón molar de los grupos que se dispersan en agua iónicos y potencialmente iónicos con respecto a los grupos neutralizantes del agente neutralizante está en el intervalo de desde 0,7 hasta 5,0, más preferiblemente desde 0,8 hasta 3,0 e incluso más preferiblemente desde 0,85 hasta 1,2.

Componente (c)

60 El componente (c) es al menos un diol que tiene un peso molecular (promedio en número) de desde 500 hasta 5000 g/mol. Tal como se usa en el presente documento, el peso molecular promedio en número de un poliol se determina multiplicando el peso equivalente del poliol con la funcionalidad OH del poliol (la funcionalidad OH del poliol la proporciona el proveedor; en el caso de que el poliol sea un diol, la funcionalidad OH es 2). El peso equivalente del poliol se calcula dividiendo 56100 entre el índice OH del poliol. El índice OH del poliol se mide mediante la valoración de una masa conocida de poliol según la norma ASTM D4274 y se expresa como mg de KOH/g.

La cantidad de diol que tiene un peso molecular promedio en número de desde 500 hasta 5000 g/mol (componente (c)) en relación con la cantidad total de componentes usados para preparar el poliuretano es de desde el 40 hasta el 80% en peso, preferiblemente desde el 45 hasta 75% en peso e incluso más preferiblemente desde el 50 hasta el 70% en peso. Tal poliol puede seleccionarse de cualquiera de las clases químicas de polioles que pueden usarse en la síntesis de poliuretano. En particular, el poliol puede ser un poliesterpoliol, un poliesteramidapoliol, un polieterpoliol, un politioeterpoliol, un policarbonatopoliol, un poliacetalpoliol, un polivinilopoliol y/o un polisiloxanopoliol.

La temperatura de transición vítrea T_g del componente (c) es preferiblemente de desde -110°C hasta $+110^\circ\text{C}$, más preferiblemente desde -100°C hasta $+40^\circ\text{C}$ y lo más preferiblemente desde -100°C hasta -35°C . Tal como se usa en el presente documento, la temperatura de transición vítrea se determina usando calorimetría diferencial de barrido DSC según el método descrito en la norma internacional ISO 11357-2 (Plásticos - Calorimetría diferencial de barrido (DSC) - Parte 2: Determinación de la temperatura de transición vítrea) tomando la temperatura en el punto medio como T_g usando un DSC Q1000 o Q2000 de TA Instruments.

Dioles (c) preferidos son polieterdioles que comprenden preferiblemente polialquilenglicol (tal como polipropilenglicol (PPG); polietilenglicol (PEG); politetrahidrofurano (también conocido como poliTHF, pTHF, politetrametileneterglicol (PTMEG)). De manera útil, el polieterpoliol B se selecciona del grupo que consiste en PPG, PEG, pTHF y mezclas de los mismos, de manera más útil PPG y/o pTHF, de la manera más útil pTHF y, por ejemplo, aquellas calidades de pTHF disponibles comercialmente (por ejemplo, de BASF) con los nombres comerciales pTHF650, pTHF1000 y/o pTHF2000

Componente (d)

El componente (d) es al menos un compuesto de extensión de cadena de hidrógeno activo con una funcionalidad de al menos 2 (distinto del agua). La cantidad de componente (d) en relación con la cantidad total de componentes usados para preparar el poliuretano es de desde el 0 hasta el 10% en peso. La cantidad de componente (d) en relación con la cantidad total de componentes usados para preparar el poliuretano es preferiblemente de desde el 0,5 hasta el 10% en peso, más preferiblemente desde el 1 hasta el 7% en peso y los grupos isocianato e hidroxilo en los precursores de poliuretano están entonces presentes preferiblemente en una respectiva razón molar (de NCO con respecto a OH) en el intervalo de desde 1,05:1 hasta 5:1.

La composición acuosa puede prepararse dispersando un prepolímero de poliuretano terminado con isocianato en un medio acuoso y sometiendo a extensión de cadena el prepolímero con al menos un compuesto de extensión de cadena que contiene hidrógeno activo con una funcionalidad de al menos 2 en la fase acuosa. Los extensores de cadena que contienen hidrógeno activo (componente (d)) que pueden hacerse reaccionar con un prepolímero de poliuretano terminado con isocianato incluyen aminoalcoholes, diaminas o poliaminas primarias o secundarias, hidrazinas e hidrazinas sustituidas.

Los ejemplos de extensores de cadena que contienen hidrógeno activo adecuados con funcionalidad 2 incluyen alquilendiaminas, tal como etilendiamina, y aminas cíclicas, tal como isoforonadiazina. Además, pueden ser útiles materiales tales como hidrazina, hidrazinas sustituidas, tales como, por ejemplo, dimetilhidrazina, 1,6-hexametileno-bis-hidrazina, carbodihidrazina, hidrazidas de ácidos dicarboxílicos y ácidos sulfónicos, tales como mono- o dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido isoftálico, hidrazidas preparadas haciendo reaccionar lactonas con hidrazida, tal como hidrazida gammahidroxilobutírica, bis-semi-carbazida y ésteres bis-hidrazidocarbónicos de glicoles. La propia agua puede ser eficaz como extensor de cadena indirecto. Se prefieren extensores de cadena de hidrógeno activo solubles en agua. La propia agua puede usarse como extensor de cadena indirecto porque convertirá lentamente algunos de los grupos isocianato terminales del prepolímero en grupos amino (por medio de grupos ácido carbámico inestables) y las moléculas de prepolímero modificadas experimentarán extensión de cadena. Sin embargo, esta es muy lenta en comparación con la extensión de cadena usando los extensores de cadena de hidrógeno activo.

Preferiblemente, el compuesto de extensión de cadena de hidrógeno activo con funcionalidad 2 se selecciona del grupo que comprende aminoalcoholes, diaminas primarias o secundarias, hidrazina, hidrazinas sustituidas e hidrazidas sustituidas.

Cuando el extensor de cadena es distinto del agua, por ejemplo, una hidrazina, puede añadirse a la dispersión acuosa del prepolímero de poliuretano terminado con isocianato o, alternativamente, puede estar ya presente en el medio acuoso cuando el prepolímero de poliuretano terminado con isocianato está dispersado en el mismo.

La extensión de cadena puede realizarse a temperaturas convenientes de desde aproximadamente 5°C hasta 95°C o, más preferiblemente, desde aproximadamente 10°C hasta 60°C .

La cantidad total de compuesto de extensión de cadena de hidrógeno activo empleada, si se usa, (aparte del agua) debe ser tal que la razón de hidrógenos activos en el extensor de cadena con respecto a grupos isocianato en el

prepolímero de poliuretano está preferiblemente en el intervalo de desde 0,1:1 hasta 2:1, más preferiblemente desde 0,6:1 hasta 1,4:1 y de manera especialmente preferible desde 0,8 hasta 1,2.

Componente (e)

El componente (e) es al menos un diol que tiene un peso molecular (promedio en número) por debajo de 500 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 40 a 250 g/mol. La cantidad de componente (e) en relación con la cantidad total de componentes usados para preparar el poliuretano es desde el 0 hasta el 10% en peso y preferiblemente desde el 0,1 hasta el 10% en peso. Los ejemplos incluyen etilenglicol, neopentilglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol y 1,4-ciclohexanodimetanol.

Las partículas híbridas de poliuretano-polímero de vinilo dispersadas presentes en la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención se obtienen mediante polimerización por radicales libres de al menos un monómero de vinilo en presencia de un poliuretano. Al menos el 30% en peso, más preferiblemente al menos el 50% en peso e incluso más preferiblemente al menos el 70% en peso de la cantidad total de monómero(s) de vinilo usado(s) para preparar el polímero de vinilo se selecciona del grupo que consiste en metacrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilonitrilo, estireno y mezclas de dos o más de dichos monómeros. Preferiblemente, el monómero de vinilo usado para preparar el polímero de vinilo se selecciona del grupo que consiste en metacrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo y mezclas de los mismos. Más preferiblemente al menos el 30% en peso, preferiblemente al menos el 50% en peso y más preferiblemente al menos el 70% en peso de la cantidad total de monómero(s) de vinilo usado(s) para preparar el polímero de vinilo es metacrilato de metilo.

El/Los monómero(s) de vinilo se polimeriza(n) usando un sistema de iniciadores que producen radicales libres convencional. Los iniciadores que producen radicales libres adecuados incluyen mezclas que se reparten entre las fases acuosa y orgánica. Los iniciadores que producen radicales libres adecuados incluyen peróxidos inorgánicos, tal como hidrogenoperóxido de persulfato de amonio, peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoílo, hidroperóxidos de alquilo, tales como hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno; peróxidos de dialquilo, tal como peróxido de di-t-butilo; peroxiésteres, tales como perbenzoato de t-butilo y similares; también pueden usarse mezclas. Los peroxicompuestos se usan en algunos casos ventajosamente en combinación con agentes reductores adecuados (sistemas redox) tal como ácido isoascórbico. También pueden usarse compuestos azoicos, tal como azobisisobutironitrilo. También pueden emplearse de manera útil compuestos metálicos, tal como Fe.EDTA (EDTA es ácido etilendiaminotetraacético) como parte del sistema iniciador redox. La cantidad de iniciador o sistema iniciador que debe usarse es convencional, por ejemplo, está dentro del intervalo del 0,05 al 6% en peso basado en el peso de monómero de vinilo usado.

La composición de recubrimiento acuosa según la presente invención comprende preferiblemente desde el 0,2 hasta el 15% en peso de aditivo de reología (en relación con la cantidad total de partículas poliméricas dispersadas, aditivo de reología y tensioactivo), en particular espesante asociativo. Los espesantes asociativos en el presente documento mejoran la estabilidad en almacenamiento aumentando la viscosidad de la composición. Los ejemplos de espesantes asociativos incluyen polímeros solubles en agua, en particular polímeros modificados hidrofóbicos solubles en agua, tales como copolímeros de bloque de óxido de etileno-uretano modificados hidrofóticamente (HEUR), lo que proporciona estabilización y modifica la reología actuando como espesante, y emulsiones solubles en álcali modificadas hidrofóticamente (HASE). Los HEUR tienden a ser principalmente no iónico y las HASE tienden a ser de naturaleza aniónica. Preferiblemente se usa un copolímero de bloque de óxido de etileno-uretano modificado hidrofóticamente con una secuencia de al menos 5 grupos óxido de etileno, preferiblemente 10, lo más preferiblemente 20.

La composición de recubrimiento acuosa según la presente invención comprende preferiblemente desde el 0,1 hasta el 10% en peso de tensioactivo (en relación con la cantidad total de partículas poliméricas dispersadas, aditivo de reología y tensioactivo), preferiblemente del 0,1 al 8% en peso, todavía más preferiblemente del 0,1 al 5% en peso, especialmente del 0,1 al 3% en peso y lo más especialmente del 0,3 al 2,5% en peso. Pueden utilizarse tensioactivos y opcionalmente alta cizalladura en cualquier orden para ayudar en la dispersión de prepolímero de poliuretano terminado con isocianato en agua (incluso si es autodispersable). Los tensioactivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, tensioactivos aniónicos, catiónicos y/o no iónicos convencionales, tales como sales de dialquilsulfosuccinatos de Na, K y NH₄, sales de aceites sulfatados de Na, K y NH₄, sales de ácidos alquilsulfónicos de Na, K y NH₄, alquilsulfatos de Na, K y NH₄, sales de metales alcalinos de ácidos sulfónicos; alcoholes grasos, ácidos grasos y/o aminas grasas etoxilados, y sales de Na, K y NH₄ de ácidos grasos, tales como estearato de Na y oleato de Na. Otros tensioactivos aniónicos incluyen grupos alquilo o (alc)arilo unidos a grupos ácido sulfónico, grupos semiéster de ácido sulfúrico (unidos a su vez a grupos poliglicoléter), grupos ácido fosfónico, análogos de ácido fosfórico y fosfatos o grupos ácido carboxílico. Los tensioactivos catiónicos incluyen grupos alquilo o (alc)arilo unidos a grupos sal de amonio cuaternario. Los tensioactivos no iónicos incluyen compuestos poliglicoléter y compuestos de poli(óxido de etileno). Tensioactivos preferidos son tensioactivos no iónicos.

En la presente invención, el poliuretano de las partículas híbridas de poliuretano-polímero de vinilo está preferiblemente reticulado. El poliuretano reticulado se prepara preferiblemente añadiendo adicionalmente al menos uno de los siguientes reticulantes (f), (g) y (d'):

- (f) al menos un poliisocianato orgánico con una funcionalidad promedio de $> 2,3$, más preferiblemente $> 2,5$;
- (g) al menos un poliol que tiene un peso molecular de 500 - 5000 g/mol y una funcionalidad promedio de al menos 2,3, más preferiblemente al menos 2,6, lo más preferiblemente al menos 2,9 y preferiblemente una temperatura de transición vítrea de desde -110°C hasta $+110^{\circ}\text{C}$;
- (d') al menos un compuesto de extensión de cadena de hidrógeno activo con una funcionalidad de 3 o superior en una cantidad de al menos el 50% en peso de componente (d).

Componente (f)

Preferiblemente, la cantidad total de (f), (g) y (d') son juntos más del 3% en peso, preferiblemente más del 5% en peso e incluso más preferiblemente más del 10% en peso, en relación con la cantidad total de componentes usados para preparar el poliuretano. Preferiblemente, la cantidad total de (f), (g) y (d') son junto como máximo el 20% en peso, en relación con la cantidad total de componentes usados para preparar el poliuretano.

El componente (f) es al menos un poliisocianato orgánico con una funcionalidad promedio de $> 2,3$, más preferiblemente $> 2,5$. La cantidad de componente (f) en relación con la cantidad total de componentes usados para preparar el poliuretano es de desde el 1 hasta el 20% en peso, más preferiblemente desde el 5 hasta el 15% en peso, incluso más preferiblemente desde el 8 hasta el 12% en peso (en relación con la cantidad total de componentes usados para preparar el poliuretano). De manera útil, el poliisocianato orgánico tiene una funcionalidad NCO promedio de desde 2,3 hasta 6,0, de manera más útil desde 2,5 hasta 4,0.

El componente (f) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en isocianurato de diisocianato de hexametileno, tal como, por ejemplo, Desmodur N3300 de Bayer, biuret de diisocianato de hexametileno, tal como, por ejemplo, Desmodur N3200 de Bayer, isocianurato de diisocianato de isoforona, tal como, por ejemplo, Vestanat T1890 de Evonik y cualquier mezcla de los mismos.

Componente (g)

El componente (g) es al menos un poliol que tiene un peso molecular (promedio en número) de 500 - 5000 g/mol y una funcionalidad promedio de al menos 2,3, más preferiblemente al menos 2,6, lo más preferiblemente al menos 2,9.

La cantidad de componente (g) en relación con la cantidad total de componentes usados para preparar el poliuretano es de desde el 1 hasta el 10% en peso y más preferiblemente desde el 2 hasta el 7% en peso de al menos un poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 500 - 5000 g/mol (en relación con la cantidad total de componentes usados para preparar el poliuretano). De manera útil, el poliol orgánico tiene una funcionalidad OH promedio de desde 2,3 hasta 4,5, de manera más útil desde 2,5 hasta 3,5.

La temperatura de transición vítrea T_g del componente (g) es preferiblemente de desde -110°C hasta $+110^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente desde -100°C hasta $+40^{\circ}\text{C}$ y lo más preferiblemente desde -100°C hasta -35°C . Tal como se usa en el presente documento, la temperatura de transición vítrea se determina usando calorimetría diferencial de barrido DSC según el método descrito en la norma internacional ISO 11357-2 (Plásticos - Calorimetría diferencial de barrido (DSC) - Parte 2: Determinación de la temperatura de transición vítrea) tomando la temperatura en el punto medio como T_g usando un DSC Q1000 o Q2000 de TA Instruments.

En una realización de la presente invención se prefiere enormemente que el componente (g) comprenda al menos el 80% (más preferiblemente al menos el 90%, incluso más preferiblemente al menos el 95%, lo más preferiblemente al menos el 98%, por ejemplo, el 100%) en peso de triol orgánico. El poliol puede ser un poliesterpoliol, un poliesteramidapoliol, un polieterpoliol, un politioeterpoliol, un policarbonatopoliol, un poliactalpoliol, un polivinilopoliol y/o un polisiloxanopoliol. El componente (g) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en polieterpolioles y/o polisiloxanopoliol.

Componente (d')

El componente (d') es al menos un compuesto de extensión de cadena de hidrógeno activo con una funcionalidad de 3 o superior. La cantidad de componente (d') es de al menos el 50% en peso de componente (d). Por tanto, la cantidad de (d') está incluida en la cantidad de (d).

En una realización de la presente invención se prefiere enormemente que el componente (d') comprenda al menos el 80% (más preferiblemente al menos el 90%, incluso más preferiblemente al menos el 95%, lo más preferiblemente al menos el 98%, por ejemplo, el 100%) en peso de triamina orgánica. El componente (d') se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en dietilentriamina, trietilentetraamina, 4-amino-1,8-octanodiamina y cualquier mezcla de las mismas.

Preferiblemente, los componentes de los que provienen los bloques de construcción del poliuretano, presentes en la composición de recubrimiento acuosa según la presente invención, son los componentes (a), (b), (c) y opcionalmente (d), (e), (f) y/o (g).

5 En una primera fase de la preparación del poliuretano presente en la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención, un prepolímero de poliuretano se obtiene haciendo reaccionar (a), (b), (c) y opcionalmente (e) y/o (g) (cuando estén presentes) y el prepolímero de poliuretano se obtiene antes de hacer reaccionar los componentes (d) y/o (f) (cuando estén presentes). Algunos o todos los monómeros de vinilo pueden estar presentes al inicio de la preparación del prepolímero terminado con isocianato, o algunos o todos los monómeros de vinilo pueden añadirse durante el transcurso de la preparación, o algunos o todos los monómeros de vinilo pueden añadirse tras haber preparado el prepolímero terminado con isocianato o algunos o todos los monómeros de vinilo pueden añadirse a la fase acuosa en la que está dispersado el prepolímero de uretano o algunos o todos los monómeros de vinilo pueden añadirse a la dispersión acuosa del poliuretano con extensión de cadena (así, tras la reacción con el componente (d)) en cuyo caso el/los monómero(s) de vinilo se hincha(n) en las partículas de poliuretano con extensión de cadena). Preferiblemente, los monómeros de vinilo no se polimerizan hasta después de haber llevado a cabo cualquier extensión de cadena opcional.

20 En el caso de usar el reticulante (d') y/o (f), el reticulante se añade tras haber terminado la preparación del prepolímero de poliuretano terminado con isocianato obtenido haciendo reaccionar (a), (b), (c) y opcionalmente (e). Sin embargo, cuando se usa el reticulante (g), el compuesto se incorpora normalmente al prepolímero de poliuretano, junto con (a), (b), (c) y opcionalmente (e). La reacción de reticulación se efectúa preferiblemente durante la extensión de cadena del prepolímero de poliuretano, extensión de cadena que se efectúa preferiblemente en la dispersión acuosa de prepolímero de poliuretano. En el caso de usar un componente (f) como reticulante, tal reticulante puede añadirse al prepolímero terminado con isocianato antes de dispersar el prepolímero terminado con isocianato. En el caso de usar un componente (d') como reticulante, tal reticulante se añade tras haber dispersado el prepolímero de poliuretano terminado con isocianato y/o se añade al agua en la que está dispersado el prepolímero de poliuretano terminado con isocianato. En el caso de usar componente (g) como reticulante, el componente (g) se incorporará preferiblemente al prepolímero de poliuretano dando como resultado cierta ramificación del prepolímero de poliuretano, pero la reticulación en una red se efectuará durante la etapa de extensión de cadena.

En una realización especial, la composición de recubrimiento comprende además un aditivo deslizante. Ejemplos son, pero no se limitan a, polisiloxanos y fluorocomponentes para ajustar la sensación deseada.

35 Preferiblemente, la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención es una composición de un solo componente.

40 La composición de recubrimiento acuosa y/o los recubrimientos de la invención contienen disolvente orgánico en una cantidad de preferiblemente como máximo 20000 ppm, más preferiblemente como máximo 10000 ppm, más preferiblemente como máximo 5000 ppm, más preferiblemente como máximo 3000 ppm, incluso más preferiblemente como máximo 1000 ppm, incluso más preferiblemente como máximo 500 ppm. La composición de recubrimiento acuosa y/o los recubrimientos de la invención están más preferiblemente libres de disolvente orgánico.

45 El tamaño medio de partícula (D[0,5]) de las partículas poliméricas dispersadas (A) es preferiblemente mayor de 0,5 micras, más preferiblemente mayor de 0,8 micras, lo más preferiblemente mayor de 1,2 micras y de manera especialmente preferible mayor de 1,5 micras. D[0,5] significa que el primer 50% en volumen de la distribución de tamaño de partícula tiene un tamaño medio de partícula X.

50 El tamaño medio de partícula (D[0,9]) de las partículas poliméricas dispersadas (A) es preferiblemente menor de 20 micras, más preferiblemente menor de 15 micras, más preferiblemente menor de 10 micras y de manera especialmente preferible menor de 6 micras. D[0,9] significa que el primer 90% en volumen de la distribución de tamaño de partícula tiene un tamaño medio de partícula Y. En el contexto de la presente invención, el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula se miden mediante difracción láser usando un Mastersizer 3000 de Malvern.

55 Las mediciones de brillo se realizan con una geometría de 60° a 85° de ángulos y aperturas. Preferiblemente, el brillo a 60° de la composición de recubrimiento acuosa tras el secado es ≤ 10 . Preferiblemente, el brillo a 85° de la composición de recubrimiento acuosa tras el secado es ≤ 60 .

60 Preferiblemente, el valor delta L de la composición de recubrimiento acuosa tras el secado sobre un sustrato negro es ≤ 30 , más preferiblemente ≤ 25 e incluso más preferiblemente ≤ 20 .

La presente invención se refiere además a un proceso para preparar una composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las siguientes etapas:

65 a) hacer reaccionar los componentes (a) a (c) para formar un poliuretano;

- b) opcionalmente neutralizar el poliuretano;
- 5 c) formar una dispersión acuosa del poliuretano en agua;
- d) opcionalmente añadir compuesto de extensión de cadena de hidrógeno activo (d)
- e) opcionalmente añadir al menos un reticulante (f), (g) y/o (d');
- 10 f) añadir al menos un tensioactivo;
- g) añadir al menos aditivo de reología;
- 15 h) añadir monómero de vinilo;
- i) añadir un iniciador de radicales.

pudiendo estar las etapas b), c), e), f), g), h) e i) en cualquier orden.

20 Se proporciona además según la presente invención un recubrimiento obtenido (i) aplicando una composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24 a un sustrato y (ii) secando la composición de recubrimiento acuosa mediante la evaporación de componentes volátiles para obtener un recubrimiento, teniendo el recubrimiento un tacto suave y no siendo necesaria ninguna reacción de reticulación química adicional tras haber aplicado la composición de recubrimiento sobre el sustrato, como, por ejemplo, curado por UV y/o curado con la ayuda de un reticulante. La composición de recubrimiento acuosa según la presente invención permite obtener un recubrimiento únicamente secando la composición de recubrimiento acuosa mediante la evaporación de componentes volátiles; no es necesario un reticulante y/o un activador de curado externo, tal como radiación UV.

30 La composición de recubrimiento de esta invención puede usarse o bien para proteger un sustrato subyacente, o bien para mejorar la estética y la percepción háptica de un sujeto, o para proporcionar propiedades adicionales al sujeto o una combinación de los mismos. Esta composición de recubrimiento puede aplicarse a diversos sustratos, tales como madera, metal, papel, plástico, películas de plástico. El recubrimiento puede aplicarse de diversas maneras, tales como pulverización, cepillado, rodillo-a-rodillo, recubrimiento por cortina, impresión (flexográfica, grabado). Las composiciones de recubrimiento según la invención pueden usarse ventajosamente en el envasado (tal como películas de plástico de laminación, papel y cartón), en aplicaciones de impresión, tales como barnices de sobrepresión, para muebles de madera, para suelos de parqué, para suelos flexibles (tal como PVC, linóleo), para pinturas decorativas. Preferiblemente, el sustrato es un sustrato de papel, un sustrato de plástico o un sustrato de madera (o una combinación de los mismos).

40 La presente invención se refiere además al uso de la composición de recubrimiento acuosa según la presente invención para obtener un recubrimiento que tiene un tacto suave.

45 La presente invención se ilustra ahora mediante la referencia al siguiente ejemplo. A menos que se especifica lo contrario, todas las partes, porcentajes y razones son en una base en peso.

Materiales a abreviaturas usadas:

50 PPG2000 = polipropilenglicol con un peso molecular promedio en número de 2000 g/mol = componente (c)

pTHF1000 = politetrahidrofurano con un peso molecular promedio en número de 1000 g/mol = componente (c)

DMPA = ácido dimetilolpropiónico = componente (b)

55 IPDI = diisocianato de isoforona = componente (a)

MMA = metacrilato de metilo = monómero de vinilo

Estireno = monómero de vinilo

60 TEA = trietilamina = neutralizador

DETA = dietilentriamina = componente (d')

65 Desmodur N3300 de Bayer = isocianurato de diisocianato de hexametileno = componente (f)

Vestamin A95 de Evonik = una disolución al 50% de sal de sodio del ácido 2-[(2-aminoetil)amino]etanosulfónico en agua = componente (d)

SA = cantidades estequiométricas

- 5 Tegofoamex 805 = desespumante de Tego
- Nopco DSX 1514 = espesante asociativo de BASF
- 10 Disponil AFX3070 = tensioactivo de BASF

Ejemplos y experimentos comparativos

- 15 Se prepararon los siguientes ejemplos y experimentos comparativos y se obtuvieron y se sometieron a prueba recubrimientos. Las composiciones de los ejemplos se muestran 4 y los resultados son tal como se muestran en las tablas 1-3.

Resistencias al manchado

- 20 La composición de recubrimiento acuosa se aplica a un cuadro de prueba de Leneta con un grosor de capa húmeda de 50 micras y se seca a temperatura ambiente durante una hora y posteriormente durante 16 horas a 50°C.

- 25 Se colocó algodón, empapado con diversos líquidos de prueba (agua, etanol al 50% en agua, café y "Cif" un detergente holandés usado comúnmente) sobre los recubrimientos y se cubrieron para impedir una evaporación rápida. El algodón se retiró tras 16 horas a temperatura ambiente. Las resistencias al agua y a detergentes se evaluaron directamente y la resistencia al etanol se evaluó tras una hora. Mala = afectado gravemente, moderada = afectado, buena = poco afectado, muy buena = apenas afectado, excelente = nada afectado

Antibloqueo

- 30 La composición de recubrimiento acuosa se aplica a un cuadro de prueba de Leneta con un grosor de capa húmeda de 50 micras y se seca a temperatura ambiente durante una hora y posteriormente durante 16 horas a 50°C. La superficie recubierta se corta en trozos de 50 x 150 mm y se dobla de modo que se somete a prueba barniz contra barniz y barniz contra el lado posterior. El sustrato doblado se coloca en un denominado dispositivo de prueba de bloqueo y se fija la presión a 1 kg/m² o 6 kg/m². El dispositivo de prueba de bloqueo se coloca en un horno a 52°C durante 16 horas. Tras este tratamiento, el espécimen de prueba se extrae del dispositivo de prueba de bloqueo y se acondiciona a temperatura ambiente durante una hora. El bloqueo se determina tirando de los dos especímenes de prueba manualmente. El grado de bloqueo se determina basándose en la facilidad para separar los dos especímenes de prueba. También es muy importante que el recubrimiento no se vea afectado ni dañado. Malo = afectado gravemente, moderado = afectado, bueno = poco afectado, muy bueno = apenas afectado, excelente = nada afectado.

Mediciones de brillo

- 45 Medidor de brillo BYK Gardner micro-TRI-gloss 20-60-85 según la norma ASTM D523-89.

Mediciones del tamaño de partícula

- 50 Se usó un Mastersizer 3000 de Malvern, que mide el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula mediante difracción láser, para medir el tamaño de partícula de las partículas poliméricas dispersadas (A).

- 55 La técnica de la difracción láser se basa en el principio de que las partículas pasan a través de un haz láser dispersarán la luz con un ángulo que está relacionado directamente con su tamaño. La intensidad de dispersión observada también depende de los tamaños de partícula. Las partículas grandes dispersan la luz con ángulos pequeños con alta intensidad, mientras que las partículas pequeñas dispersan la luz con ángulos más grandes con baja intensidad.

Ejemplo comparativo A

- 60 El ejemplo comparativo A es una dispersión de poliuretano que se reticula previamente mediante el uso de un triisocianato. Sin embargo, no es una dispersión híbrida de uretano/vinilo.

- 65 Se cargó un matraz de 2000 cm³ equipado con un termómetro y agitador superior con 873,8 g de PPG2000 (índice de OH = 55 mg de KOH/g), 22,2 g de DMPA y 264,0 g de IPDI. Esta mezcla se calentó hasta 50°C y se añadió neodecanoato de cinc (0,49 g). Se permitió que la reacción experimentara una exoterma a 95°C. Tras completarse la exoterma se mantuvo la reacción a 95°C durante 2 horas. Posteriormente, el prepolímero se enfría hasta 75°C y se

añaden 139,5 g de Desmodur N3300. El contenido en isocianato del prepolímero era del 5,89% (teórico 6,17%). Se añadieron 20,1 g de trietilamina al prepolímero para neutralizar los grupos ácido y se homogeneizó la mezcla con agitación.

5 Se cargó un recipiente de dispersión de 3000 cm³ con un termómetro y agitador superior con 1677,3 g de agua desmineralizada, 9,2 g de Tegofoamex 805 (obtenido de Tego), 62,8 g de DSX 1514 (obtenido de BASF) y 19,8 g de Disponil AFX3070 (obtenido de BASF). La mezcla se homogeneizó con agitación y la temperatura se ajustó a 20-22°C.

10 Se dispersaron 817,6 g del prepolímero neutralizado en la fase acuosa ajustando la tasa de agitación para mejorar la dispersión del prepolímero si es necesario, al tiempo que se mantenía la temperatura de la fase acuosa por debajo de 27°C. Tras dispersar la cantidad dada de prepolímero, se continuó agitando durante 5 minutos tras lo cual se añadieron 98,12 g de una disolución de hidrazina al 16,4% para proporcionar la dispersión de poliuretano con extensión de cadena.

15 La dispersión de poliuretano resultante tenía un contenido en sólidos del 31,8% en peso, un pH de 7,3 y una viscosidad de 966 cps. La dispersión tenía un tamaño medio de partícula D(0,5) de 2,0 micras y un tamaño medio de partícula D(0,9) de 4,3 micras

20 Ejemplo comparativo B

El ejemplo comparativo B es una dispersión de poliuretano, que se usa como ejemplo en la patente WO 2010/015494. Las propiedades de sensación suave son buenas, pero el perfil de resistencia es muy malo.

25 Se cargó un matraz de 2000 cm³ equipado con un termómetro y agitador superior con 790,2 g de pTHF1000 (índice de OH = 112 mg de KOH/g), 30,0 g de DMPA y 0,44 g de ácido fosfórico al 85%. Se aplicó una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se homogeneizó a 40°C durante 10 minutos, antes se añadieron 429,3 g de IPDI. Esta mezcla se calentó hasta 60°C y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos. Posteriormente, se llevó a cabo la reacción a 80°C hasta que el contenido en NCO de la mezcla era del 5,96%. Se enfrió el prepolímero hasta 75°C y se añadieron 22,7 g de trietilamina al prepolímero.

35 Se cargó un recipiente de dispersión de 2000 cm³ con un termómetro y agitador superior con 777,4 g de agua desmineralizada y se dispersaron 375,6 g del prepolímero neutralizado en la fase acuosa al tiempo que se mantenía la temperatura de la fase acuosa por debajo de 35°C. Tras dispersar la cantidad dada de prepolímero, se continuó agitando durante 5 minutos tras lo cual se añadió una mezcla de 43,2 g de una disolución de hidrazina al 15,7% y se añadieron 37,3 g de Vestamin A95 para proporcionar la dispersión de poliuretano con extensión de cadena.

40 La dispersión de poliuretano resultante tenía un contenido en sólidos del 32,6% en peso, un pH de 9,2 y una viscosidad de 10 cps. La dispersión tenía un tamaño medio de partícula D(0,5) de 2,6 micras y un tamaño medio de partícula D(0,9) de 7,6 micras.

Ejemplo comparativo C

45 El ejemplo comparativo C es una dispersión de uretano/vinilo con un contenido en DMPA por encima de los límites especificados en la reivindicación 1. Esto da como resultado la formación de partículas pequeñas. El recubrimiento final tenía un alto brillo y no tenía propiedades de sensación suave.

50 Se cargó un matraz de 2000 cm³ equipado con un termómetro y agitador superior con 742,6 g de pTHF1000 (índice de OH = 112 mg de KOH/g), 60,0 g de DMPA, 300,0 g de MMA, 0,3 g de 2,6-di-terc-butil-p-cresol y 397,4 g de IPDI. Esta mezcla se calentó hasta 70°C y se permitió que la reacción experimentase una exoterma hasta 95°C. Tras completarse la exoterma se mantuvo la reacción a 95°C durante 2 horas. Posteriormente, el prepolímero se enfría hasta 75°C y se determinó el contenido en isocianato del prepolímero: el 3,26% (teórico 3,34%). Se añadieron 40,7 g de trietilamina (0,9 SA) al prepolímero para neutralizar los grupos ácido y se homogeneizó la mezcla con agitación.

55 Se cargó un recipiente de dispersión de 2000 cm³ con un termómetro y agitador superior con 1075,0 g de agua desmineralizada. Se dispersaron 616,3 g del prepolímero neutralizado en la fase acuosa ajustando la tasa de agitación para mejorar la dispersión del prepolímero si es necesario, al tiempo que se mantenía la temperatura de la fase acuosa por debajo de 27°C. Tras dispersar la cantidad dada de prepolímero, se continuó agitando durante 5 minutos tras lo cual se añadieron 43,2 g de una disolución de hidrazina al 16,4% para proporcionar la dispersión de poliuretano con extensión de cadena.

60 Se inició la polimerización por radicales mediante la adición de 0,30 g de hidroperóxido de butilo terciario, 0,006 g de hierro(II)EDTA y una adición posterior de 36,4 g de una disolución al 1,0% de ácido isoascórbico en agua desmineralizada.

65

ES 2 706 311 T3

La dispersión híbrida de uretano/acrílico resultante con una razón de uretano/acrílico de 80/20 tenía un contenido en sólidos del 33,3% en peso, un pH de 8,0 y una viscosidad de 181 cps. La dispersión tenía un tamaño medio de partícula D(0,9) de 45 nm (0,045 micras).

5 Ejemplo 1

El ejemplo 1 es la modificación de uretano/vinilo 80/20 del ejemplo comparativo A. El híbrido se forma hinchando las partículas de poliuretano con metacrilato de metilo y una polimerización posterior.

10 Se cargó un matraz de 1000 cm³ equipado con un termómetro y agitador superior con 301,5 g de dispersión A. Se añadieron 33,9 g de agua desmineralizada y se aumentó la temperatura hasta 30°C. Se dosificaron 24,1 g de MMA al reactor y se agitó la mezcla suavemente durante 60 minutos.

15 Se inició la polimerización por radicales mediante la adición de 0,19 g de hidroperóxido de butilo terciario, 0,009 g de hierro(II)EDTA y una adición posterior de 13,3 g de una disolución al 1,36% de ácido isoascórbico en agua desmineralizada.

20 La dispersión de uretano/acrílico resultante con una razón de uretano/acrílico de 80/20 tenía un contenido en sólidos del 31,3% en peso, un pH de 8,4 y una viscosidad de 4690 cps. La dispersión tenía un tamaño medio de partícula D(0,5) de 2,0 y un tamaño medio de partícula D(0,9) de 4,3 micras

Ejemplo 2

25 El ejemplo 2 es la modificación del híbrido de uretano/vinilo 90/10 del ejemplo comparativo A. El híbrido se forma mediante la dispersión del prepolímero de poliuretano en una fase acuosa que contiene estireno. Tras la extensión de cadena del poliuretano, los monómeros de vinilo se polimerizan dentro de las partículas de uretano.

30 Se cargó un matraz de 1000 cm³ equipado con un termómetro y agitador superior con 268,9 g de PPG2000 (índice de OH = 55 mg de KOH/g), 6,82 g de DMPA y 81,2 g de IPDI. Esta mezcla se calentó hasta 50°C y se añadió neodecanoato de cinc (0,15 g). Se permitió que la reacción experimentara una exoterma a 95°C. Tras completarse la exoterma se mantuvo la reacción a 95°C durante 2 horas. Posteriormente, el prepolímero se enfría hasta 75°C y se añadieron 42,9 g de Desmodur N3300. El contenido en isocianato del prepolímero era del 5,68% (teórico 6,17%). Se añadieron 6,18 g de trietilamina al prepolímero para neutralizar los grupos ácido y se homogeneizó la mezcla con agitación.

35 Se cargó un recipiente de dispersión de 2000 cm³ con un termómetro y agitador superior con 680,7 g de agua desmineralizada, 3,4 g de Tegofomex 805 (obtenido de Tego), 23,2 g de DSX 1514 (obtenido de BASF), 7,3 g de Disponil AFX3070 (obtenido de BASF) y 33,0 g de estireno. La mezcla se homogeneizó con agitación y la temperatura se ajustó a 20-22°C.

40 Se dispersaron 301,6 g del prepolímero neutralizado en la fase acuosa ajustando la tasa de agitación para mejorar la dispersión del prepolímero si es necesario, al tiempo que se mantenía la temperatura de la fase acuosa por debajo de 27°C. Tras dispersar la cantidad dada de prepolímero, se continuó agitando durante 5 minutos tras lo cual se añadieron lentamente 36,2 g de una disolución de hidrazina al 16,4% para proporcionar la dispersión de poliuretano con extensión de cadena.

45 Tras 15 minutos de mezclado, se inició la polimerización por radicales mediante la adición de 0,12 g de hidroperóxido de butilo terciario, 0,006 g de hierro(II)EDTA y una adición posterior de 8,20 g de una disolución al 1,34% de ácido isoascórbico en agua desmineralizada.

50 La dispersión de uretano/acrílico resultante con una razón de uretano/acrílico de 90/10 tenía un contenido en sólidos del 29,2% en peso, un pH de 7,3 y una viscosidad de 1360 cps. La dispersión tenía un tamaño medio de partícula D(0,5) de 2,4 micras y un tamaño medio de partícula D(0,9) de 5,1 micras.

55 Tabla 1

Ejemplo	Brillo 60°	Sensación suave	Antibloqueo (L/L)	Resistencia al agua (directa)	Resistencia a EtOH (tras recuperación)	Detergente (directa)
Comp. A	11	Muy buena	Malo	Mala	Mala	Moderada
Comp. B	0,4	Muy buena	Malo	Mala	Mala	Mala
Comp. C	79	Ninguna	No medido	No medido	No medido	No medido

Ejemplo	Brillo 60º	Sensación suave	Antibloqueo (L/L)	Resistencia al agua (directa)	Resistencia a EtOH (tras recuperación)	Detergente (directa)
Ej. 1	2,4	Muy buena	Muy bueno	Buena	Excelente	Moderada
Ej. 2	2,4	Muy buena	Bueno	Buena	Buena	Muy buena

5 Las composiciones de recubrimiento del ejemplo comparativo A y B dan como resultado recubrimientos con valores de brillo bajos y recubrimientos de sensación suave. Sin embargo, las propiedades de recubrimiento como antibloqueo y resistencias al manchado (propiedades de barrera) son inferiores. Las propiedades del ejemplo comparativo A se mejoran significativamente mediante la polimerización de monómeros de vinilo dentro de las partículas de poliuretano, tal como se muestra en los ejemplos 1 y 2. Estas partículas híbridas, en las que diferentes polímeros están mezclados íntimamente, proporcionan propiedades antibloqueo, así como mayores niveles de resistencia.

10 El ejemplo comparativo C muestra que una dispersión de poliuretano de tamaño de partícula pequeño "regular" no proporciona las propiedades de brillo bajo y sensación suave deseadas. Por tanto, no se determinan las propiedades de barrera y la resistencia al manchado.

15 Ejemplo 3

El ejemplo 3 muestra que las propiedades antibloqueo pueden mejorarse significativamente modificando el ejemplo comparativo B para dar un híbrido de uretano/vinilo. También se mejora el perfil de resistencia.

20 Se cargó un matraz de 1000 cm³ equipado con un termómetro y agitador superior con 275,0 g de la dispersión del ejemplo comparativo B, 48,2 g de agua y 33,5 g de MMA. Tras 60 minutos de mezclado, se inició la polimerización por radicales mediante la adición de 0,18 g de hidroperóxido de butilo terciario, 0,008 g de hierro(II)EDTA y una adición posterior de 9,30 g de una disolución de ácido isoascórbico al 1,82% en agua desmineralizada.

25 La dispersión de uretano/acrílico resultante con una razón de uretano/acrílico de 70/30 tenía un contenido en sólidos del 27,6% en peso, un pH de 9,1 y una viscosidad de 20 cps. La dispersión tenía un tamaño medio de partícula D(0,5) de 2,4 micras y un tamaño medio de partícula D(0,9) de 7,5 micras.

30 Ejemplo 4

El ejemplo 4 muestra que las propiedades antibloqueo y las resistencias químicas pueden mejorarse significativamente modificando el ejemplo comparativo B para dar un híbrido de uretano/vinilo reticulado previamente según nuestra invención.

35 Se cargó un matraz de 1000 cm³ equipado con un termómetro y agitador superior con 328,0 g de pTHF1000 (índice de OH = 112 mg de KOH/g), 12,5 g de DMPA y 0,18 g de ácido fosfórico al 85%. Se aplicó una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se homogeneizó a 40°C durante 10 minutos, antes se añadieron 178,2 g de IPDI. Esta mezcla se calentó hasta 60°C y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos. Posteriormente se llevó a cabo la reacción a 80°C durante 120 minutos. Tras enfriar el prepolímero hasta 75°C y añadir 31,2 g de Desmodur N3300, el contenido en NCO de la mezcla era del 7,02%. Posteriormente, se añadieron 9,4 g de trietilamina al prepolímero.

40 Se cargó un recipiente de dispersión de 2000 cm³ con un termómetro y agitador superior con 953,6 g de agua desmineralizada y 13,75 g de Disponil AFX3070 (obtenido de BASF) y se dispersaron 476,2 g del prepolímero neutralizado en la fase acuosa al tiempo que se mantenía la temperatura de la fase acuosa por debajo de 35°C. Tras dispersar la cantidad dada de prepolímero, se continuó agitando durante 5 minutos tras lo cual se añadió una mezcla de 66,5 g de una disolución de hidrazina al 15,7% para proporcionar la dispersión de poliuretano con extensión de cadena.

45 Se cargó un matraz de 1000 cm³ equipado con un termómetro y agitador superior con el poliuretano dispersión de este ejemplo, 24,0 g de agua y 19,2 g de MMA. Tras 60 minutos de mezclado, se inició la polimerización por radicales mediante la adición de 0,20 g de hidroperóxido de butilo terciario, 0,007 g de hierro(II)EDTA y una adición posterior de 10,66 g de una disolución de ácido isoascórbico al 1,36% en agua desmineralizada.

55 La dispersión de uretano/acrílico resultante con una razón de uretano/acrílico de 80/20 tenía un contenido en sólidos del 31,9% en peso, un pH de 8,1 y una viscosidad de 26 cps. La dispersión tenía un tamaño medio de partícula D(0,5) de 2,3 micras y un tamaño medio de partícula D(0,9) de 4,9 micras

Tabla 2

	Brillo 60°	Sensación suave	Antibloqueo L/L)	Resistencia al agua (directa)	Resistencia a EtOH (tras recuperación)	Resistencia al café	Resistencia a detergente
Comp. B	11	Muy buena	Bueno	Mala	Mala	Mala	Mala
Ej. 3	2,4	Muy buena	Muy bueno	Buena	Mala	Buena	Muy buena
Ej. 4	0,4	Buena	Muy bueno	Buena	Moderada	Buena	Muy buena

Ejemplo comparativo D

5 El ejemplo comparativo D es una dispersión de poliuretano que se reticula previamente mediante el uso de un triisocianato. Sin embargo, no es una dispersión híbrida de uretano/vinilo.

10 Se cargó un matraz de 2000 cm³ equipado con un termómetro y agitador superior con 1072,2 g de pTHF1000 (índice de OH = 112 mg de KOH/g), 32,2 g de DMPA y 581,9 g de IPDI. Esta mezcla se calentó hasta 50°C y se añadió neodecanoato de cinc (0,31 g). Se permitió que la reacción experimentara una exoterma a 95°C. Tras completarse la exoterma se mantuvo la reacción a 95°C durante 2 horas. Posteriormente, el prepolímero se enfría hasta 75°C y se añaden 202,8 g de Desmodur N3300. El contenido en isocianato del prepolímero era del 8,02% (teórico 8,16%). Se añadieron 29,2 g de trietilamina al prepolímero para neutralizar los grupos ácido y se homogeneizó la mezcla con agitación.

15 Se cargó un recipiente de dispersión de 2000 cm³ con un termómetro y agitador superior con 972,7 g de agua desmineralizada, 4,7 g de Tegofomex 805 (obtenido de Tego), 36,9 g de DSX 1514 (obtenido de BASF) y 15,3 g de Disponil AFX3070 (obtenido de BASF). La mezcla se homogeneizó con agitación y la temperatura se ajustó a 20-22°C.

20 Se dispersaron 421,9 g del prepolímero neutralizado en la fase acuosa ajustando la tasa de agitación para mejorar la dispersión del prepolímero si es necesario, al tiempo que se mantenía la temperatura de la fase acuosa por debajo de 27°C. Tras dispersar la cantidad dada de prepolímero, se continuó agitando durante 5 minutos tras lo cual se añadió una mezcla de 26,3 g DETA y 26,3 g de agua para proporcionar la dispersión de poliuretano con extensión de cadena.

25 La dispersión de poliuretano resultante tenía un contenido en sólidos del 31,2% en peso, un pH de 8,4 y una viscosidad de 1420 cps. La dispersión tenía un tamaño medio de partícula D(0,5) de 1,8 micras y un tamaño medio de partícula D(0,9) de 5,0 micras.

Ejemplo 5

35 El ejemplo 5 es la modificación de uretano/vinilo de 90/10 del ejemplo comparativo D. El híbrido se forma mediante la presencia de metacrilato de metilo durante el proceso de dispersión del poliuretano. De esta manera, los monómeros de vinilo migran a las partículas de poliuretano y tras la extensión de cadena reacción del poliuretano, los monómeros se polimerizan dentro de las partículas.

40 Se cargó un matraz de 2000 cm³ equipado con un termómetro y agitador superior con 1072,2 g de pTHF1000 (índice de OH = 112 mg de KOH/g), 32,2 g de DMPA y 581,9 g de IPDI. Esta mezcla se calentó hasta 50°C y se añadió neodecanoato de cinc (0,31 g). Se permitió que la reacción experimentara una exoterma a 95°C. Tras completarse la exoterma se mantuvo la reacción a 95°C durante 2 horas. Posteriormente, el prepolímero se enfría hasta 75°C y se añaden 202,8 g de Desmodur N3300. El contenido en isocianato del prepolímero era del 7,94% (teórico 8,16%). Se añadieron 29,2 g de trietilamina al prepolímero para neutralizar los grupos ácido y se homogeneizó la mezcla con agitación.

45 Se cargó un recipiente de dispersión de 2000 cm³ con un termómetro y agitador superior con 994,7 g de agua desmineralizada, 4,7 g de Tegofomex 805 (obtenido de Tego), 36,9 g de DSX 1514 (obtenido de BASF), 15,3 g de Disponil AFX3070 (obtenido de BASF) y 46,2 g de MMA. La mezcla se homogeneizó con agitación y la temperatura se ajustó a 20-22°C.

50 Se dispersaron 421,9 g del prepolímero neutralizado en la fase acuosa ajustando la tasa de agitación para mejorar la dispersión del prepolímero si es necesario, al tiempo que se mantenía la temperatura de la fase acuosa por debajo de 27°C. Tras dispersar la cantidad dada de prepolímero, se continuó agitando durante 5 minutos tras lo cual se añadió una mezcla de 26,3 g DETA y 26,3 g de agua para proporcionar la dispersión de poliuretano con extensión de cadena.

55

Tras 15 minutos de mezclado, se inició la polimerización por radicales mediante la adición de 0,32 g de hidroperóxido de butilo terciario, 0,0035 g de hierro(II)EDTA y una adición posterior de 21,4 g de una disolución de ácido isoascórbico al 1,0% en agua desmineralizada.

- 5 La dispersión de poliuretano resultante tenía un contenido en sólidos del 32,7% en peso, un pH de 8,0 y una viscosidad de 1046 cps. La dispersión tenía un tamaño medio de partícula D(0,5) de 2,2 micras y un tamaño medio de partícula D(0,9) de 4,9 micras.

Tabla 3

	Brillo 60°	Aspecto del recubrimiento sobre un sustrato negro	Sensación suave	Valor delta L*	Antibloqueo (L/L)	Resistencia al agua (directa)	Resistencia a EtOH (tras recuperación)	Detergente (directa)
Comp. D	1,6	Mate, blanquecino	Muy buena	33	Muy bueno	Moderada	Mala	Moderada
5	0,6	Mate, negro	Muy buena	14	Muy bueno	Buena	Moderada	Buena

* delta L = (valor L del recubrimiento) - (valor L del sustrato = 6,2); el recubrimiento se aplica con una capa húmeda de 100 micras.

- 10 El ejemplo comparativo D es de nuevo un ejemplo de una dispersión de poliuretano con valores de brillo bajos y recubrimientos de sensación suave. Un atributo negativo para esta dispersión es un aspecto opaco o blanquecino. Para algunas aplicaciones es importante que el recubrimiento sea transparente y la película tenga un aspecto negro cuando se vierte sobre un sustrato negro. Este aspecto se mejora significativamente modificando la composición química de la dispersión de poliuretano para dar una dispersión híbrida de uretano/vinilo. Además, el perfil de resistencia se mejora de nuevo cuando el ejemplo 5 se compara con el ejemplo comparativo D.
- 15

Tabla 4

	Ej. comp. A	Ej. comp. B	Ej. comp. C	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. comp. D	Ej. 5
Partículas híbridas de poliuretano-polímero de vinilo	No	No	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	No	Sí
Poliuretano reticulado	Sí	No	No	Sí	Sí	No	Sí	Sí	Sí
Porcentajes de componente de PU (en relación con la cantidad total de componentes (a)-(g))									
(a)	19,9	32,1	32,6	19,9	19,9	32,1	31,7	29,0	29,0
(b)	1,7	2,2	4,9	1,7	1,7	2,2	2,2	1,6	1,6
(c)	65,9	59,1	61,0	65,9	65,9	59,1	58,3	53,4	53,4
(d)	2,0	6,5	1,5	2,0	2,0	6,5	2,2	6,0	6,0
(e)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(f)	10,5	0	0	10,5	10,5	0	5,5	10,1	10,1
(g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(d')	0	0	0	0	0	0	0	6,0	6,0
Suma de (f), (g) y (d')	10,5	0	0	10,5	10,5	0	5,5	16,1	16,1
Razón U/A	n/a	n/a	4,0	3,8	9,1	2,6	3,9	n/a	9,5

20

REIVINDICACIONES

1.- Una composición de recubrimiento acuosa que comprende partículas poliméricas dispersadas, en la que

- 5 (i) las partículas poliméricas dispersadas son partículas híbridas de poliuretano-polímero de vinilo obtenidas mediante polimerización por radicales libres de al menos un monómero de vinilo en presencia de un poliuretano,
- 10 (ii) el poliuretano y el polímero de vinilo en las partículas híbridas están presentes en una razón en peso de poliuretano con respecto a polímero de vinilo que oscila entre 1:1 y 20:1, preferiblemente entre 2:1 y 16:1, incluso más preferiblemente entre 3:1 y 12:1, incluso más preferiblemente entre 4:1 y 12:1 e incluso más preferiblemente entre 4:1 y 10:1,
- 15 (iii) el poliuretano se obtiene mediante la reacción de al menos los siguientes componentes:
 - (a) desde el 5 hasta el 40% en peso, preferiblemente desde el 10 hasta el 35% en peso de al menos un isocianato funcional orgánico,
 - 20 (b) desde el 0,5 hasta el 4% en peso, preferiblemente desde el 0,8 hasta el 3,2% en peso e incluso más preferiblemente desde el 1 hasta el 2,5% en peso de un compuesto reactivo con isocianato que contiene grupos que se dispersan en agua iónicos o potencialmente iónicos que tiene un peso molecular de desde 100 hasta 500 g/mol,
 - 25 (c) desde el 40 hasta el 80% en peso, preferiblemente desde el 45 hasta el 75% en peso e incluso más preferiblemente desde el 50 hasta el 70% en peso de al menos un diol que tiene un peso molecular de desde 500 hasta 5000,
 - 30 (d) desde el 0 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 4% en peso y más preferiblemente desde el 1 hasta el 3% en peso de al menos un compuesto de extensión de cadena de hidrógeno activo con una funcionalidad de al menos 2 (distinto del agua),
 - (e) desde el 0 hasta el 10% en peso de al menos un diol que tiene un peso molecular por debajo de 500 g/mol,

35 proporcionándose las cantidades de (a), (b), (c), (d) y (e) en relación con la cantidad total de componentes usados para preparar el poliuretano del que provienen los bloques de construcción del poliuretano, y

estando presentes los grupos isocianato e hidroxilo en los componentes usados para preparar el poliuretano en una respectiva razón molar (de NCO con respecto a OH) en el intervalo de desde 0,8:1 hasta 5:1, preferiblemente desde 40 1,05:1 hasta 5:1 e incluso más preferiblemente desde 1,1:1 hasta 3,5:1.

2.- La composición de recubrimiento acuosa según la reivindicación 1, en la que la composición de recubrimiento comprende

- 45 (A) del 75 al 99,7% en peso de partículas poliméricas dispersadas,
- (B) del 0,2 al 15% en peso de aditivo de reología,
- 50 (C) del 0,1 al 10% en peso de tensioactivo.

3.- La composición de recubrimiento acuosa según la reivindicación 1 o 2, en la que al menos el 30% en peso, más preferiblemente al menos el 50% en peso e incluso más preferiblemente al menos el 70% en peso de la cantidad total de monómero(s) de vinilo usado(s) para preparar el polímero de vinilo se selecciona del grupo que consiste en metacrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilonitrilo, estireno y mezclas de dos o más de dichos monómeros.

4.- La composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el diol (c) tiene una temperatura de transición vítrea T_g de desde -110°C hasta +110°C.

60 5.- La composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de compuesto de extensión de cadena de hidrógeno activo con una funcionalidad de al menos 2 (d) es de desde el 0,5 hasta el 10% en peso y más preferiblemente desde el 1 hasta el 3% en peso, estando presentes los grupos isocianato e hidroxilo en los componentes usados para preparar el poliuretano en una respectiva razón molar (de NCO con respecto a OH) en el intervalo de desde 1,05:1 hasta 5:1.

65

6.- La composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el poliuretano de las partículas híbridas de poliuretano-polímero de vinilo está reticulado.

5 7.- La composición de recubrimiento acuosa según la reivindicación 6, en la que el poliuretano reticulado se prepara añadiendo adicionalmente al menos uno de los siguientes reticulantes (f), (g) y (d'):

(f) desde el 1 hasta el 20% en peso, más preferiblemente desde el 5 hasta el 15% en peso, incluso más preferiblemente desde el 8 hasta el 12% en peso de al menos un poliisocianato orgánico con una funcionalidad promedio de $> 2,3$, más preferiblemente $> 2,5$;

10 (g) desde el 1 hasta el 10% en peso, más preferiblemente desde el 2 hasta el 7% en peso de al menos un polioliol que tiene un peso molecular de 500 - 5000 g/mol y una funcionalidad promedio de al menos 2,3, más preferiblemente al menos 2,6, lo más preferiblemente al menos 2,9, y preferiblemente una temperatura de transición vítrea T_g de desde -110°C hasta $+110^{\circ}\text{C}$;

15 (d') al menos un compuesto de extensión de cadena de hidrógeno activo con una funcionalidad de 3 o superior en una cantidad de al menos el 50% en peso de componente (d),

20 proporcionándose las cantidades de (f), (g) y (d') en relación con la cantidad total de componentes (a), (b), (c), (d, incluyendo d'), (e), (f) y (g), usados para preparar el poliuretano.

25 8.- La composición de recubrimiento acuosa según la reivindicación 7, en la que la cantidad total de (f), (g) y (d') son conjuntamente más del 3% en peso, preferiblemente más del 5% en peso, e incluso más preferiblemente más del 10% en peso, en relación con la cantidad total de componentes (a), (b), (c), (d, incluyendo d'), (e), (f) y (g), usados para preparar el poliuretano y la cantidad total de (f), (g) y (d') son de manera preferible conjuntamente como máximo el 20% en peso, en relación con la cantidad total de componentes (a), (b), (c), (d, incluyendo d'), (e), (f) y (g), usados para preparar el poliuretano.

30 9.- La composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, en la que el compuesto de extensión de cadena de hidrógeno activo con una funcionalidad de 3 o superior (d') es una poliamina con una funcionalidad de 3.

35 10.- La composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en la que (f) se selecciona del grupo que consiste en isocianurato de diisocianato de hexametileno, biuret de diisocianato de hexametileno, isocianurato de diisocianato de isofozona y cualquier mezcla de los mismos.

11.- La composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en la que la composición de recubrimiento acuosa es una composición de un solo componente.

40 12.- La composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el poliuretano y el polímero de vinilo en las partículas híbridas están presentes en una razón en peso de poliuretano con respecto a polímero de vinilo que oscila entre 4:1 y 12:1.

45 13.- Una composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tamaño medio de partícula ($D[0,5]$) de las partículas poliméricas dispersadas (A) es preferiblemente mayor de 0,5 micras, más preferiblemente mayor de 0,8 micras, lo más preferiblemente mayor de 1,2 micras y de manera especialmente preferible mayor de 1,5 micras.

50 14.- Una composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tamaño medio de partícula ($D[0,9]$) de las partículas poliméricas dispersadas (A) es preferiblemente menor de 20 micras, más preferiblemente menor de 15 micras, más preferiblemente menor de 10 micras y de manera especialmente preferible menor de 6 micras.

55 15.- Una composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad total de compuesto de extensión de cadena de hidrógeno activo empleada, si se usa, (aparte de agua) es tal, que la razón molar de hidrógenos activos en el extensor de cadena con respecto a grupos isocianato en el prepolímero de poliuretano está preferiblemente en el intervalo de desde 0,1:1 hasta 2:1, más preferiblemente de 0,6:1 a 1,4:1 y de manera especialmente preferible desde 0,8 hasta 1,2.

60 16.- Una composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de recubrimiento resultante está libre de disolvente.

17.- Un proceso para preparar una composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las siguientes etapas:

65 a) hacer reaccionar los componentes (a) a (c) para formar un poliuretano;

- 5
- b) opcionalmente neutralizar el poliuretano;
 - c) formar una dispersión acuosa del poliuretano en agua;
 - d) opcionalmente añadir al menos un reticulante (f), (g) y/o (d');
 - e) añadir al menos un tensioactivo;
 - 10 f) añadir al menos aditivo de reología;
 - g) añadir monómero de vinilo;
 - 15 h) añadir un iniciador de radicales.

pudiendo estar las etapas b), c), d), e), f), g) y h) en cualquier orden.

18.- Un recubrimiento obtenido (i) aplicando una composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 a un sustrato y (ii) secando la composición de recubrimiento acuosa mediante la evaporación de componentes volátiles, teniendo el recubrimiento un tacto suave y no siendo necesaria ninguna reacción de reticulación química adicional para obtener el recubrimiento.

20

19.- Uso de la composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 para obtener un recubrimiento que tiene un tacto suave.

25