

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 349**

51 Int. Cl.:

C08G 18/75	(2006.01) C08J 5/18	(2006.01)
C08G 18/67	(2006.01) A61Q 3/02	(2006.01)
C08G 18/34	(2006.01) A61K 8/87	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01) C09D 175/16	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01) C08J 7/18	(2006.01)
C08G 18/81	(2006.01)	
C08G 18/08	(2006.01)	
C08G 18/48	(2006.01)	
C08G 18/40	(2006.01)	
C08G 18/70	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2015 PCT/EP2015/059207**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2015 WO15165902**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2015 E 15722107 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 3137530**

54 Título: **Dispersiones acuosas de poliuretano curables elaboradas a partir de recursos renovables**

30 Prioridad:

30.04.2014 US 201461986170 P

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

05.02.2021

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**KLANG, JEFFREY;
LU, JIN;
VAPPALA, INDU y
HE, YUHONG**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 804 349 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

Dispersiones acuosas de poliuretano curables elaboradas a partir de recursos renovables

La presente invención se refiere a formulaciones de esmalte de uñas basadas en dispersiones acuosas de poliuretano curables elaboradas a partir de recursos renovables. Más específicamente, la presente invención se refiere a formulaciones de esmalte de uñas basadas en dispersiones acuosas de poliuretano curables elaboradas a partir de polioles a base de 1,4:3,6-dianhidrohexitol.

Las dispersiones de poliuretano encuentran muchos usos en la industria. Por ejemplo, pueden usarse dispersiones de poliuretano para recubrir madera, plástico, metal, vidrio, fibras, textiles, cuero, piedra, hormigón y otros sustratos para proporcionar protección frente a efectos mecánicos, químicos y/o ambientales. También pueden usarse dispersiones de poliuretano también pueden usarse para adhesivos, sellantes, tintas y otras aplicaciones, incluyendo aplicaciones cosméticas, tales como esmaltes de uñas y similares.

Las dispersiones de poliuretano se producen normalmente formando en primer lugar un prepolímero de poliuretano, que comprende grupos terminales, tales como grupos isocianato (NCO), que experimentan reacciones de extensión de cadena posteriores. El prepolímero de poliuretano o simplemente prepolímero se forma generalmente haciendo reaccionar un exceso de un isocianato con un poliol para formar el prepolímero terminado en isocianato.

El poliol normalmente proporciona flexibilidad y elasticidad al poliuretano. Se han realizado intentos de utilizar recursos renovables, tales como por ejemplo aceites vegetales, pero tales intentos han dado como resultado poliuretanos blandos que carecen de la dureza mecánica y resistencia química deseadas en muchas aplicaciones.

También se han realizado intentos de utilizar dispersiones de poliuretano usando isosorbida. Debido a su estructura, la isosorbida produce fragilidad en los poliuretanos.

Chang *et al.* ("Linseed-oil-based waterborne UV/air dual-cured wood coatings", Progress in Organic Coatings 76 (2013) 1024-1031) describen una dispersión de poliuretano curable por UV elaborada a partir de aceite de linaza, un aceite vegetal.

Xia *et al.* ("Soybean Oil-Isosorbide-Based Waterborne Polyurethane-Urea Dispersions", ChemSusChem 2011, 4, 386-391) describen una dispersión de poliuretano convencional elaborada a partir de un derivado de aceite de soja e isosorbida. La isosorbida se usa como extensor de cadena monomérica y no como parte del poliol. La dispersión de poliuretano descrita por Xia *et al.* no es curable por UV.

El documento WO 2011/047369 describe una dispersión de poliuretano elaborada usando un triglicérido epoxidado o parcialmente epoxidado, tal como aceite de soja epoxidado.

La patente estadounidense n.º 8.106.148 describe polioles poliéster que incorporan isosorbida para su uso en recubrimientos en polvo. Los polioles poliéster incluyen componentes no renovables tales como ftalatos para lograr las propiedades deseadas. La patente estadounidense n.º 8.106.148 no describe composiciones curables por UV.

El documento WO 2011/098272 describe dispersiones de poliuretano a base de diisocianatos renovables, incluyendo diisocianatos a base de isosorbida. El documento WO 2011/098272 no describe dispersiones de poliuretano curables por UV.

La publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2005/0143549 describe poliuretanos formados a partir de polioles poliéster. Los polímeros de poliéster se forman a partir de un ácido graso dímero y/o un diol de ácido graso dímero y pueden formarse adicionalmente a partir de un 1,4:3,6-dianhidrohexitol, tal como isosorbida. El poliuretano se usa como adhesivo de fusión en caliente.

La patente estadounidense n.º 6.372.201 describe una laca de uñas que contiene una dispersión acuosa de partículas de polímero acrílico, un primer disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición mayor de o igual a 225°C y un segundo disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición que oscila entre 70°C y 180°C.

La patente estadounidense n.º 6.267.950 describe una laca de uñas que comprende una dispersión acuosa de un polímero formador de películas y un poliuretano asociativo. El poliuretano asociativo es un copolímero de bloques no iónico que comprende secuencias hidrófilas y secuencias hidrófobas. El polímero formador de películas puede elegirse de polímeros de radicales libres, policondensados y polímeros de origen natural.

La patente estadounidense n.º 5.716.603 describe una resina acrílica acuosa reticulada con oligómeros de uretano acrilados difuncionales para su uso en composiciones de esmalte de uñas. La resina acrílica reticulada con oligómeros de uretano acrilados difuncionales se forma mediante la polimerización de: (1) un oligómero de uretano acrilado difuncional; (2) un monómero de ácido carboxílico insaturado α,β -etilénicamente que contiene de 3 a 10 átomos de carbono; (3) un éster de acrilato de fórmula específica y (4) un éster de metacrilato de fórmula específica.

La solicitud de patente estadounidense n.º 2007/0243149 describe un sistema de aglutinante acuoso para lacas de uñas basándose en dispersiones de poliuretano-poliurea que contienen nitrocelulosa.

Por lo tanto, existe la necesidad de una dispersión de poliuretano basada en recursos renovables que proporcione un poliuretano que tenga una resistencia mecánica y una resistencia química deseables que no sea blanda o quebradiza y particularmente adecuada para formulaciones de esmalte de uñas.

La presente invención es tal como se define en las reivindicaciones.

- 5 La presente invención se refiere a formulaciones de esmalte de uñas basadas en dispersiones acuosas de poliuretano curables específicas.

Un objetivo de la presente invención es una formulación de esmalte de uñas que comprende:

- una dispersión acuosa curable de poliuretano;
- un fotoiniciador;
- 10 – opcionalmente un agente nivelador y
- opcionalmente un espesante

en donde la formulación está libre de disolventes no reactivos y en donde dicha dispersión acuosa de poliuretano curable se forma mediante la reacción de a) al menos un componente de polioliol que comprende a1) un polioliol no iónico, a2) al menos un polioliol que contiene al menos un grupo iónico o potencialmente iónico que comprende un grupo ácido o sal del mismo y a3) al menos un monoalcohol o polioliol etilénicamente insaturado, con b) al menos un poliisocianato, en donde el número de grupos isocianato (NCO) del al menos un poliisocianato b) está en exceso con respecto al número de grupos hidroxilo (OH) del al menos un componente de polioliol a),

con dicho al menos un componente de polioliol a1) que comprende átomos de carbono a partir de recursos renovables, neutralizándose dicho grupo ácido de polioliol a2) al menos parcialmente y siguiéndose dicha reacción en una segunda etapa por una reacción de extensión con un extensor de cadena reactivo con isocianato c).

Dicha dispersión acuosa de poliuretano curable se prepara mediante un método que comprende:

- 25 i) hacer reaccionar al menos un componente de polioliol a) que comprende a1) un polioliol no iónico, a2) al menos un polioliol que contiene al menos un grupo iónico o potencialmente iónico que comprende un grupo ácido o sal del mismo y a3) al menos un monoalcohol o polioliol etilénicamente insaturado con b) al menos un poliisocianato, en donde el número de grupos isocianato (NCO) del al menos un poliisocianato b) está en exceso con respecto al número de grupos hidroxilo (OH) de dicho al menos un componente de polioliol a), en donde dicho al menos un componente de polioliol a) comprende átomos de carbono a partir de recursos renovables,
- 30 ii) neutralizar al menos parcialmente el grupo ácido de dicho polioliol a2) con un agente neutralizante y agitar para obtener una dispersión acuosa de prepolímero de poliuretano y
- iii) extender la cadena de dicho prepolímero de la etapa ii) haciéndolo reaccionar con un extensor de cadena reactivo con isocianato c).

Entonces, dicha dispersión acuosa de poliuretano curable se forma mediante la reacción de a) al menos un componente de polioliol que comprende a1) un polioliol no iónico, a2) al menos un polioliol que contiene al menos un grupo iónico o potencialmente iónico que comprende un grupo ácido o sal del mismo y a3) al menos un monoalcohol o polioliol etilénicamente insaturado, con b) al menos un poliisocianato, en donde el número de grupos isocianato (NCO) del al menos un poliisocianato b) está en exceso con respecto al número de grupos hidroxilo (OH) del al menos un componente de polioliol a), en donde dicho al menos un componente de polioliol a) comprende átomos de carbono a partir de recursos renovables, en donde dicho grupo ácido de polioliol a2) está en forma neutralizada al menos parcialmente y dicha reacción continúa en una segunda etapa mediante una reacción de extensión con un extensor de cadena reactivo con isocianato c).

Otro aspecto de la presente descripción se refiere a una formulación de esmalte de uñas que comprende:

- una dispersión acuosa de poliuretano formada en una reacción que comprende al menos un componente de polioliol que comprende átomos de carbono a partir de recursos renovables;
- 45 – un fotoiniciador;
- opcionalmente un agente nivelador y
- opcionalmente un espesante

en donde la formulación está libre de disolvente no reactivo.

La figura 1 es un esquema de un procedimiento de síntesis para formar una dispersión de poliuretano curable por UV usando una dispersión de polioliol de origen biológico adecuada para dicha formulación de esmalte de uñas tal como se define según la presente invención.

5 Un aspecto de la presente descripción se refiere a una formulación de esmalte de uñas basada en una dispersión acuosa de poliuretano curable específica formada haciendo reaccionar al menos un componente de polioliol con al menos un poliisocianato, en donde el al menos un componente de polioliol comprende átomos de carbono a partir de recursos renovables.

10 Tal como se usa en el presente documento, la frase "átomos de carbono a partir de recursos renovables" se refiere a átomos de carbono que se derivan, proceden de o se elaboran a partir de recursos renovables de manera natural, tales como, por ejemplo, fuentes de biomasa o de origen vegetal.

El primer objetivo de la presente invención se refiere a una formulación de esmalte de uñas que comprende:

- una dispersión acuosa de poliuretano curable;
- un fotoiniciador;
- opcionalmente un agente nivelador y
- 15 – opcionalmente un espesante

20 con dicha formulación que está libre de disolventes no reactivos y dicha dispersión acuosa de poliuretano curable que se forma mediante la reacción de a) al menos un componente de polioliol que comprende a1) un polioliol no iónico, a2) al menos un polioliol que contiene al menos un grupo iónico o potencialmente iónico que comprende un grupo ácido o sal del mismo y a3) al menos un monoalcohol o polioliol etilénicamente insaturado, con b) al menos un poliisocianato, en donde el número de grupos isocianato (NCO) del al menos un poliisocianato b) está en exceso con respecto al número de grupos hidroxilo (OH) del al menos un componente de polioliol a),

con dicho al menos un componente de polioliol a1) que comprende átomos de carbono a partir de recursos renovables, estando dicho grupo ácido de polioliol a2) al menos parcialmente neutralizado, y siguiéndose dicha reacción en una segunda etapa por una reacción de extensión con un extensor de cadena reactivo con isocianato c).

25 Según una realización, el al menos un polioliol no iónico a1) comprende un polioliol formado haciendo reaccionar un 1,4:3,6-dianhidrohexitol en una reacción de polimerización por policondensación con al menos un ácido carboxílico diácido o de mayor funcionalidad, haciendo reaccionar un 1,4:3,6-dianhidrohexitol con un ácido monocarboxílico funcionalizado con hidroxilo o haciendo reaccionar un 1,4:3,6-dianhidrohexitol con caprolactona. En particular, dicho 1,4:3,6-dianhidrohexitol se selecciona del grupo que consiste en isosorbida, isomanida e isoidida y preferiblemente es isosorbida.

30 Según otra opción, el al menos un polioliol no iónico a1) comprende un polioliol formado haciendo reaccionar un 1,4:3,6-dianhidrohexitol en una reacción de polimerización por policondensación con al menos un diol o polioliol y al menos un ácido carboxílico diácido o de mayor funcionalidad, en donde el diol o polioliol se selecciona del grupo que consiste en 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,3-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4- y 1,6-dimetilolciclohexano, diol de dímero C₃₆, hidroxipivalato de hidroxipivaloilo y derivados etoxilados y/o propoxilados de los mismos. El dicho al menos un ácido carboxílico diácido o de mayor funcionalidad puede seleccionarse del grupo que consiste en ácido malónico, ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido glutárico, ácido cítrico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftalendicarboxílico, ácidos grasos de dímero C₃₆, ácidos grasos de trímero C₅₄ (triácido), ácido trimelítico, ácido piromelítico y anhídridos de los mismos.

Según otra realización, dicho polioliol no iónico a1) se forma usando un 1,4:3,6-dianhidrohexitol como molécula iniciadora funcionalizada con hidroxilo en una polimerización por apertura de anillo de lactida.

45 Más particularmente, dicho monoalcohol o polioliol a3) es un monoalcohol o polioliol etilénicamente insaturado reactivo con isocianato seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilatos de poliéster, epoxi(met)acrilatos, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliuretano y (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo.

En al menos una realización, el componente de polioliol a) comprende a1) un polioliol no iónico, a2) al menos un polioliol que contiene al menos un grupo iónico de ácidos y a3) al menos un monoalcohol o polioliol etilénicamente insaturado.

50 Según al menos una realización, el polioliol no iónico a2) se forma haciendo reaccionar un 1,4:3,6-dianhidrohexitol en una reacción de polimerización por condensación con otros dioles o ácidos carboxílicos diácidos o de mayor funcionalidad renovables o como iniciador para polimerización por apertura de anillo de lactida.

El 1,4:3,6-dianhidrohexitol puede seleccionarse del grupo que consiste en isosorbida, isomanida e isoidida, más preferiblemente isosorbida.

Según al menos una realización, el poliol no iónico se forma haciendo reaccionar un 1,4:3,6-dianhidrohexitol con al menos un ácido carboxílico diácido o de mayor funcionalidad. Tal como se usa en el presente documento, la frase "ácido carboxílico de mayor funcionalidad" se refiere a un ácido carboxílico que tiene una funcionalidad de ácido de al menos 3.

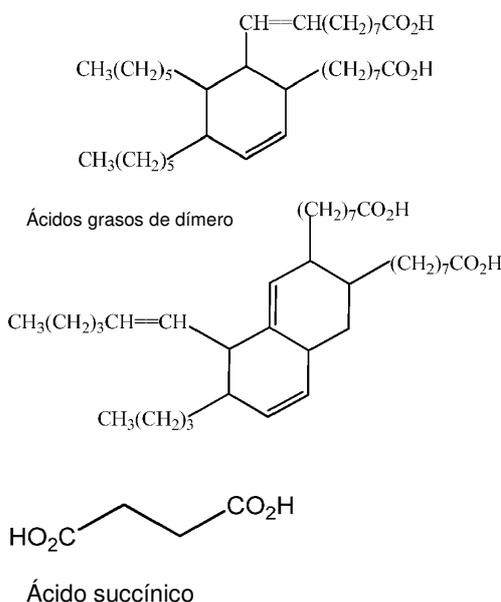
En al menos una realización, el poliol no iónico puede formarse mediante una reacción de polimerización por condensación con un 1,4:3,6-dianhidrohexitol y al menos otro diol o poliol y al menos un ácido carboxílico diácido o de mayor funcionalidad. Los ejemplos de otros dioles incluyen, pero no se limitan a, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,3-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4- y 1,6-dimetilolciclohexano, diol de dímero C₃₆, hidroxipivalato de hidroxipivaloilo y derivados etoxilados y/o propoxilados de los anteriores. Los componentes tri- y de mayor funcionalidad hidroxilo adecuados incluyen: glicerol, trimetilolpropano, trimetiloetano, pentaeritrol, di-glicerol, di-trimetilolpropano, di-pentaeritrol, sorbitol y derivados etoxilados y/o propoxilados de los anteriores.

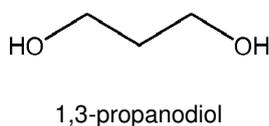
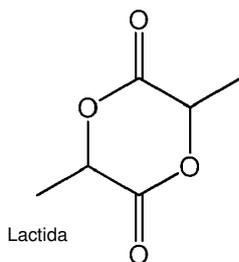
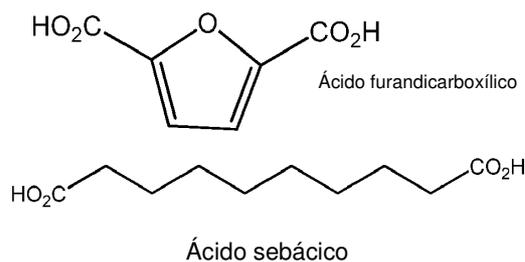
En al menos una realización, el poliol no iónico se forma haciendo reaccionar un 1,4:3,6-dianhidrohexitol con al menos un ácido carboxílico diácido o de mayor funcionalidad. Según al menos una realización, el ácido carboxílico diácido o de mayor funcionalidad se selecciona de ácido malónico, ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido pimélico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftalendicarboxílico, ácidos grasos de dímero C₃₆, ácidos grasos de trímero C₅₄, ácido trimelítico, ácido piromelítico y los derivados de anhídrido de anteriores.

Según al menos una realización, el poliol no iónico a2) se forma usando un 1,4:3,6-dianhidrohexitol como molécula iniciadora funcionalizada con hidroxilo en una polimerización por apertura de anillo de lactida (diéster cíclico del ácido láctico). Otros monómeros capaces de experimentar polimerización por apertura de anillo, tal como las lactonas, también pueden utilizarse para elaborar polioles copolímeros. Las lactonas adecuadas incluyen α,α-dimetil-β-propiolactona, λ-butirolactona y ε-caprolactona.

Según al menos una realización, la cantidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol en el componente de poliol puede usarse para controlar la temperatura de transición vítrea (Tg) y la dureza del poliuretano resultante. Por ejemplo, el poliol puede contener de desde aproximadamente el 10% en peso hasta aproximadamente el 75% en peso de 1,4:3,6-dianhidrohexitol. Las propiedades del poliuretano también pueden controlarse mediante el uso de uno o más de otros polioles que no contienen 1,4:3,6-dianhidrohexitol en combinación con el poliol que contiene 1,4:3,6-dianhidrohexitol.

Según al menos una realización, pueden usarse otros compuestos de recursos renovables en lugar de o además del 1,4:3,6-dianhidrohexitol. Por ejemplo, el poliol no iónico a1) puede ser un poliol poliéster y comprender (o puede derivarse de) versiones renovables de poliácidos y polioles tales como ácidos grasos insaturados, productos de dímero y trímero C₃₆ y C₅₄ y derivados de furano tales como ácido 2,5-furandicarboxílico. A continuación se muestran estos y otros polioles y poliácidos o ésteres cíclicos a modo de ejemplo disponibles a partir de recursos renovables.





5

El al menos un componente de poliol a) también comprende a2) al menos un poliol que contiene al menos un grupo iónico o potencialmente iónico, en particular que comprende un grupo ácido o sal del mismo. El grupo ácido puede seleccionarse de un grupo carboxilo (-CO₂H), un grupo sulfónico (-SO₃H), grupo sulfonilo (-SO₂H), un grupo fosforilo (-PO₃H₂) y un grupo fosfonilo (-PO₂H). Según al menos una realización, el grupo ácido del al menos un poliol a2) se selecciona de un grupo carboxilo, un grupo sulfónico o un grupo sulfonilo y es preferiblemente un grupo carboxilo. Los ejemplos de polioles que contienen grupos ácidos a2) incluyen, pero no se limitan a, 2-carboxi-1,3-propanodiol, 2-sulfo-1,3-propanodiol, 2-metil-2-carboxi-hexanodiol, 3-metil-3-carboxi-hexanodiol, 4-metil-4-carboxi-hexanodiol, 2-etil-2-carboxi-1,3-propanodiol, 2-etil-2-carboxibutanodiol, ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutanoico, 2-sulfo-1,4-butanodiol, 2,5-dimetil-3-sulfo-2,5-hexanodiol, ácido 2-aminoetanosulfónico, ácido N-(1,1-dimetil-2-hidroxi-etil)-3-amino-2-hidroxiopropanosulfónico, ácido 2-aminoetilaminoetanosulfónico y sales de los anteriores.

El al menos un componente de poliol a) comprende además a3) que comprende al menos un a3.1) monoalcohol y/o a3.2) poliol etilénicamente insaturados. Dicho monoalcohol a3.1) o poliol a3.2) contiene de desde 2 hasta 5 grupos etilénicamente insaturados, que son grupos (met)acrilato, por molécula. Preferiblemente, la funcionalidad OH de dicho poliol a3.2) puede variar de desde 2 hasta 5 y preferiblemente dicho poliol etilénicamente insaturado a3.2) es un diol etilénicamente insaturado.

Los monoalcoholes tal como se define según a3.1) introducen insaturaciones etilénicas terminales, mientras que los dioles introducen insaturaciones laterales y los polioles de mayor funcionalidad crean estructuras ramificadas con insaturación tanto en la estructura principal de la cadena principal de poliuretano (insaturación lateral o secundaria) como en ramificaciones injertadas (insaturación lateral pero en ramificaciones de poliuretano injertadas). Según una realización específica, dicho componente de poliol a3) es una mezcla de monoalcoholes a3.1) y de polioles a3.2). Según al menos una realización, el al menos un monoalcohol o poliol etilénicamente insaturado comprende un monool o diol. Los ejemplos de monoalcohol a3.1) o polioles a3.2) etilénicamente insaturados incluyen, pero no se limitan a, (met)acrilatos de poliéster, epoxi(met)acrilatos, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliuretano y otros (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo. Como ejemplos de (met)acrilatos que contienen hidroxilo, pueden citarse, sin limitación, como monool: un(met)acrilato multifuncional que tenga un hidroxilo libre, como di(met)acrilato de trimetilolpropano que puede estar alcoxilado, tri(met)acrilato ditrimetilolpropano que puede estar alcoxilado, penta(met)acrilato de pentaeritritol que puede estar alcoxilado. Como ejemplos de (met)acrilatos de poliol que contienen hidroxilo adecuados para a3.2), pueden citarse: di(met)acrilato de ditrimetilol (diol), di(met)acrilato de pentaeritritol (diol), tetra(met)acrilato de dipentaeritritol (diol), di(met)acrilato de dipentaeritritol (tetrol), tri(met)acrilato de dipentaeritritol (tríol), estando todos los anteriores potencialmente alcoxilados. Las unidades alcoxiladas pueden ser etoxilo y/o propoxilo y/o tetrametilenoxilo con al menos una unidad de alcoxilo por OH, preferiblemente de desde 1 hasta 10 y más preferiblemente de desde 1 hasta 6 unidades de alcoxilo por OH.

En al menos una realización, el al menos un componente de poliol a) comprende átomos de carbono a partir de recursos renovables. Por ejemplo, los átomos de carbono de recursos renovables pueden proporcionarse por el poliol no iónico a1), el poliol que contiene grupos ácido a2) y/o el monoalcohol o poliol a3) etilénicamente insaturado. En al menos una realización, los átomos de carbono de recursos renovables pueden proporcionarse por el poliol no iónico

a1) y/o el monoalcohol o poliol a3) etilénicamente insaturado. Según al menos una realización preferida, el poliol no iónico a1) comprende átomos de carbono de recursos renovables.

El uso de productos de partida a base de carbono de origen natural y renovable puede detectarse en virtud de los átomos de carbono que participan en la composición del producto final. Esto se debe a que, a diferencia de las sustancias resultantes de materiales fósiles, las sustancias compuestas de productos de partida renovables comprenden ^{14}C . Todas las muestras de carbono extraídas de organismos vivos (animales o plantas) son de hecho una mezcla de 3 isótopos: ^{12}C (que representa $\sim 98,92\%$), ^{13}C ($\sim 1,108\%$) y ^{14}C ($\sim 1,2 \times 10^{-10}\%$). La razón $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ de tejidos vivos es idéntica a la de la atmósfera. En el ambiente, ^{14}C existe en dos formas predominantes: en forma inorgánica, por ejemplo, dióxido de carbono gas (CO_2) y en forma orgánica, por ejemplo, carbono incorporado en moléculas orgánicas. En un organismo vivo, la razón $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ se mantiene metabólicamente constante a medida que el carbono se intercambia continuamente con el medio ambiente. Como la proporción de ^{14}C es sustancialmente constante en la atmósfera, es la misma en el organismo, siempre que esté vivo, ya que absorbe el ^{14}C como absorbe el ^{12}C . La razón $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ media es igual a $1,2 \times 10^{-12}$. ^{12}C es estable, es decir, que el número de átomos de ^{12}C en una muestra dada es constante a lo largo del tiempo. ^{14}C por su parte es radiactivo y cada gramo de carbono de un ser vivo comprende suficiente isótopo de ^{14}C para proporcionar 13,6 desintegraciones por minuto. La vida media (o período) $T_{1/2}$, relacionado con la constante de desintegración de ^{14}C , es de 5730 años. Debido a este período de tiempo, el contenido de ^{14}C se considera constante en la práctica desde la extracción de los productos de partida renovables de manera natural hasta la fabricación del producto final.

En al menos una realización, el al menos un componente de poliol a) de la presente descripción tiene un contenido en peso de ^{14}C tal que la razón $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ es mayor de $0,1 \times 10^{-12}$. Según al menos una realización, el al menos un componente de poliol a) tiene un contenido en peso de ^{14}C tal que la razón $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ es mayor de y preferiblemente mayor de $0,2 \times 10^{-12}$, mayor de $0,4 \times 10^{-12}$, mayor de $0,6 \times 10^{-12}$, mayor de $0,8 \times 10^{-12}$ o mayor de $1,0 \times 10^{-12}$.

Actualmente, existen al menos dos técnicas diferentes para medir el contenido de ^{14}C de una muestra:

- por espectrometría de centelleo líquido o

- por espectrometría de masas en la que la muestra se reduce a grafito o CO_2 gaseoso y se analiza en un espectrómetro de masas. Esta técnica utiliza un acelerador y un espectrómetro de masas para separar los iones de ^{14}C de los iones de ^{12}C y así determinar la razón de los dos isótopos.

Todos estos métodos para medir el contenido de ^{14}C de sustancias se describen claramente en las normas ASTM D 6866 (en particular D6866-06) y en las normas ASTM D 7026 (en particular 7026-04). El método de medición utilizado preferiblemente es la espectrometría de masas descrita en la norma ASTM D 6866-06 (espectroscopía de masas con acelerador).

Los ejemplos de epoxi(met)acrilatos como monoalcohol o poliol a3) adecuados incluyen los productos de reacción de ácido acrílico o metacrílico o mezclas de los mismos con éteres o ésteres de glicidilo. Los éteres o ésteres de glicidilo pueden tener estructuras alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas y contener desde dos hasta aproximadamente seis grupos funcionales epoxi. Se prefieren los materiales funcionales di-epoxi. Pueden prepararse éteres de glicidilo a partir de un precursor funcionalizado con hidroxilo y un compuesto epoxi tal como epiclorhidrina. Muchos de los componentes funcionales hidroxilo enumerados en la sección anterior son adecuados para la preparación de éteres de glicidilo alifáticos. Los ejemplos específicos de precursores de éteres de glicidilo alifáticos incluyen: 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4- y 1,6-dimetilolciclohexano, poli(etilenglicol), poli(propilenglicol), poli(tetrametilenglicol), trimetilolpropano, pentaeritrol, glicerol y sorbitol. Los ejemplos específicos de precursores de éteres de glicidilo aromáticos incluyen: bisfenol A, bisfenol F y resorcinol.

Los epoxi(met)acrilatos adecuados también pueden incluir los productos de reacción de ácido acrílico o metacrílico o mezclas de los mismos con derivados epoxidados de aceites naturales y sus ácidos grasos componentes tales como soja, linaza, ricino, colza, cártamo, oliva, talloil y otros que serán conocidos por los expertos en la técnica.

Los ejemplos de (met)acrilatos de poliéter adecuados como monoalcohol o poliol a3) adecuados incluyen los productos de reacción de condensación de ácido acrílico o metacrílico o mezclas de los mismos con polioles poliéter. Los polioles poliéter adecuados pueden ser sustancias lineales o ramificadas que contienen enlaces éter y grupos hidroxilo terminales. Los polioles poliéter pueden prepararse mediante polimerización por apertura de anillo de éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano u óxidos de alquileo con una molécula iniciadora. Las moléculas iniciadoras adecuadas incluyen agua, alcoholes (incluyendo polioles) y aminas. Los ejemplos de aminas adecuadas incluyen: etilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, dietilentriamina e hidroxilaminas tales como etanolamina y dietanolamina. Los ejemplos de óxidos de alquileo adecuados incluyen: óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno, epiclorhidrina y glicidol. Los (met)acrilatos de poliéter pueden usarse individualmente o en combinación.

Los ejemplos de (met)acrilatos de poliuretano como monoalcohol o poliol a3) adecuados incluyen los productos de poliadición de los di- o poliisocianatos descritos a continuación con componentes etilénicamente insaturados reactivos con isocianato tal como se describió en las secciones anteriores como (met)acrilatos de poliéster, epoxi- o de poliéter o inmediatamente a continuación como (met)acrilatos de hidroxilo monoméricos.

- 5 Son ejemplos de (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo monoméricos como monoalcohol o poliol a3) adecuados, ésteres acrílicos, metacrílicos o mixtos con trioles, tetroles o polioles simples, donde el proceso de esterificación se lleva a cabo de modo que los grupos hidroxilo residuales permanecen en el producto final. Los ejemplos incluyen ésteres de (met)acrilato de: 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,3-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4- y 1,6-dimetilolciclohexano, glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, di-glicerol, di-trimetilolpropano, di-pentaeritritol y sorbitol. Los (met)acrilatos de hidroxilo monoméricos pueden usarse individualmente o en mezclas.
- 10 Según al menos una realización, el poliisocianato b) comprende al menos dos grupos funcionales de isocianato. En al menos una realización, el poliisocianato b) puede comprender un diisocianato que tiene dos grupos funcionales de isocianato, tal como un diisocianato alifático (por ejemplo, diisocianato de isoforona). En otras realizaciones, el poliisocianato puede comprender una pluralidad de grupos isocianato, tal como tres o cuatro o más grupos isocianato.
- 15 Los ejemplos no limitativos de compuestos que pueden comprender el poliisocianato incluyen: di- o poliisocianatos tales como estructuras alifáticas, aromáticas y cicloalifáticas con al menos dos grupos funcionales isocianato por molécula. Los ejemplos de componentes de poliisocianato b) adecuados incluyen: diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2,3,3-trimetilhexametileno, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 2,4- o 2,6-tolueno y sus mezclas isoméricas, diisocianato de 4,4'-difenilmetano y sus respectivos derivados diméricos o triméricos y mezclas de los mismos. Dichos poliisocianatos también pueden modificarse por grupos alofanato.
- 20 Los poliisocianatos formados por la creación de isocianurato (especialmente en trímeros de diisocianato) o estructuras de biuret (especialmente en dímeros de diisocianato) también son adecuados, al igual que las mezclas de isocianatos. El poliisocianato b) con una funcionalidad de 3 puede ser un triisocianato de isocianurato, que contiene un anillo de triisocianurato, que puede proporcionar un alto rendimiento de estabilidad térmica. También pueden usarse poliisocianatos basados en recursos renovables tales como los descritos, por ejemplo, en la página 2, línea 12 a la
- 25 página 6, línea 10 en el documento WO 2011/098272, según la presente descripción.
- Según al menos una realización, puede formarse un prepolímero haciendo reaccionar el componente de poliol a) con el poliisocianato b) descrito anteriormente. En al menos una realización, el número de grupos isocianato (NCO) del al menos un poliisocianato b) está en exceso con respecto al número de grupos hidroxilo (OH) de reacción del al menos un componente de poliol a).
- 30 En al menos una realización, el grupo ácido del poliol a2) puede neutralizarse a la forma de sal antes o durante la dispersión mediante la adición de una base. Las bases adecuadas incluyen hidróxidos o carbonatos inorgánicos y aminas y combinaciones. En al menos una realización preferida, el grupo ácido del poliol a2) se neutraliza con una amina terciaria.
- 35 Los polioles adecuados para la presente invención son aquellos utilizados para formar dispersiones de poliuretano según los métodos descritos en la solicitud de patente estadounidense provisional n.º 61/907.434 titulada "Solvent-free aqueous polyurethane dispersions and methods of producing solvent-free aqueous polyurethane dispersions", presentada el 22 de noviembre de 2013 y la solicitud de patente estadounidense provisional n.º 61/986.165 titulada "Solvent-free aqueous polyurethane dispersions and methods of producing solvent-free aqueous polyurethane dispersions", presentada al mismo tiempo.
- 40 La dispersión de poliuretano también puede formarse usando componentes adicionales.
- Según al menos una realización, el al menos un poliol a) y el al menos un poliisocianato b) pueden hacerse reaccionar en presencia de un diluyente curable o reactivo, lo que significa un diluyente etilénicamente insaturado que puede reaccionar conjuntamente durante el curado con dicho poliuretano etilénicamente insaturado. El diluyente curable o reactivo es al menos un monómero u oligómero etilénicamente insaturado, preferiblemente monómero, que es
- 45 compatible (sin segregación) con dicho poliuretano curable. El diluyente curable, por ejemplo, puede comprender materiales con dos o más grupos etilénicamente insaturados, tales como, por ejemplo, grupos (met)acrilato. Los diluyentes curables, que pueden ser monoméricos u oligoméricos, pueden usarse individualmente o en combinación. Los ejemplos monoméricos adecuados incluyen los ésteres de (met)acrilato de 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,3-
- 50 butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4- y 1,6-dimetilolciclohexano, glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, di-glicerol, di-trimetilolpropano, di-pentaeritritol, sorbitol y derivados alcoxilados de los anteriores. Muchos de estos materiales están disponibles en Sartomer como productos "SR". El diluyente reactivo ayuda a reducir la temperatura mínima de formación de película (MFFT) del sistema, promueve la coalescencia de partículas y también
- 55 contribuye a las propiedades de recubrimiento curado. Entonces, según una opción específica, la dispersión acuosa de polímero de poliuretano de la invención comprende además un monómero etilénicamente insaturado curable que actúa como diluyente curable y diluyente que está presente en la reacción de la etapa i) tal como se definió anteriormente, relacionado con la formación de prepolímero. De hecho, dicho diluyente se usa como diluyente de reacción en la etapa i) y como diluyente reactivo durante el curado del polímero de poliuretano curable.

Los diluyentes curables oligoméricos incluyen los (met)acrilatos de poliéster, poliéter o uretano tal como se describió anteriormente, excepto que cuando se usa como diluyente reactivo, el grupo hidroxilo está totalmente (met)acrilado. Muchos de estos productos están disponibles en Sartomer como productos "CN".

5 El prepolímero de poliuretano se somete a una reacción de extensión de cadena para formar el polímero de poliuretano. La extensión de la cadena aumenta además el peso molecular del poliuretano y/o varía o ajusta las propiedades del mencionado poliuretano curable final. Por ejemplo, el extensor de cadena c) puede seleccionarse para alterar/ajustar la dureza, resistencia a la intemperie, flexibilidad o adhesividad. Los extensores de cadena c) contienen al menos dos grupos reactivos con isocianato que son OH o amina y c) pueden seleccionarse de polioles y poliaminas, tales como, por ejemplo, dioles y diaminas, preferiblemente diaminas. En al menos una realización preferida, el extensor de cadena c) se selecciona de poliaminas y más preferiblemente de diaminas. Tras la extensión de cadena, el polímero de poliuretano puede tener un peso molecular promedio en número M_n que varía de desde aproximadamente 1500 hasta aproximadamente 60000 Daltons, tal como, por ejemplo, desde aproximadamente 2000 hasta aproximadamente 50000 Daltons. Los pesos moleculares M_n se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en THF usando patrones de calibración de poliestireno. El peso molecular y la polidispersidad se determinan así por cromatografía de permeación en gel (GPC) convencional. Se disuelve una pequeña muestra en tetrahidrofurano (THF) y se inyecta en un cromatógrafo de líquidos (serie Agilent 1100) equipado con columnas HP PLGe® GPC (5 μ m, 100A, 250 x 4,6 mm; 3 μ m MiniMix-E, 250 x 4,6 mm y 5 μ m MiniMix-D, 250 x 4,6 mm). Los componentes de la muestra se separan mediante las columnas GPC en función de sus tamaños moleculares en disolución. Los componentes se detectan mediante un detector de índice de refracción Agilent 1047A® y se registran mediante el software Agilent HPLC Chemstation® y Polymer Laboratories GPC. Los patrones de poliestireno de peso molecular conocido y dispersión estrecha se utilizan para generar una curva de calibración.

El extensor de cadena c) puede comprender dos o más grupos funcionales reactivos con los grupos terminales de isocianato del prepolímero de poliuretano. En al menos una realización, el extensor de cadena c) comprende dos grupos funcionales reactivos con isocianato y funciona para extender el poliuretano. En otras realizaciones, el extensor de cadena puede comprender tres o más grupos funcionales y funcionar tanto para extender la cadena de poliuretano como para aumentar la ramificación de las cadenas sin ninguna reticulación. En al menos una realización, puede usarse una mezcla de extensores de cadena que comprenden dos grupos funcionales y tres o más grupos funcionales. En caso de que la funcionalidad promedio de número global (sobre los componentes a + b + extensor de cadena c) sea mayor de 2, entonces se produce ramificación. El poliuretano curable de la presente invención puede tener una estructura de cadena lineal o ramificada sin ninguna estructura reticulada presente en dicho poliuretano curable antes o después de su dispersión acuosa y extensión de cadena. En caso de que la funcionalidad promedio global sea mayor de 2, los expertos en la técnica saben cómo evitar cualquier reacción de reticulación. En general, la adición de un reactivo al otro se realiza progresivamente y las proporciones de los reactivos (razón de grupos NCO con respecto a grupos reactivos con NCO) y la conversión de estos grupos se controlan así para cumplir con la relación Macosko-Miller tal como se describe en Macromolecules, vol. 9, págs. 199-221 (1976) Esta relación está relacionando la razón crítica r_c o la conversión límite x_{sol} (límite de gelificación por reticulación al fijar otros parámetros) a la funcionalidad de número promedio f_A y f_B de respectivamente los principales reactivos A y B, siendo A tal como el poliol a) y B tal como poliisocianato b) para la reacción del prepolímero y siendo A tal como el extensor de cadena y siendo B tal como el prepolímero de NCO para la reacción de extensión de poliuretano. La relación de Macosko-Miller que se ha de cumplir es la siguiente:

$$r_c = x_g^2 [(f_B - 1) * (f_A - 1)]$$

En al menos una realización, la mezcla de reacción para formar el prepolímero o la dispersión de poliuretano también puede comprender un catalizador y/u otros aditivos, tales como, por ejemplo, inhibidores, cargas, estabilizadores, fotoiniciadores, pigmentos, etc. No son necesarios tensioactivos externos y pueden usarse solo de manera opcional.

45 Según al menos una realización de la presente descripción, la dispersión de poliuretano y la formulación de esmalte de uñas relacionada son curables por radiación o curables por peróxido. En al menos una realización, la dispersión de poliuretano y la formulación de esmalte de uñas relacionada pueden curarse mediante exposición a radiación actínica. Según al menos una realización, la dispersión de poliuretano y la formulación de esmalte de uñas relacionada se curan por exposición a luz ultravioleta.

50 Las dispersiones de poliuretano de la presente descripción también pueden usarse en recubrimientos, en particular para recubrir objetos, tales como, por ejemplo, madera, metal, plástico, cerámica, objetos compuestos, vidrio, fibras, textiles, cuero, piedra, hormigón y otros materiales. El objeto puede recubrirse con la dispersión de poliuretano, que posteriormente se cura.

55 Las dispersiones de poliuretano de la presente descripción pueden usarse para formar recubrimientos que proporcionan protección frente a efectos mecánicos, químicos y/o ambientales. Las dispersiones de poliuretano también pueden usarse como adhesivos, selladores, modificadores de superficie, revestimientos de superficie y tintas.

Más particularmente, según la presente invención, dichas dispersiones acuosas de poliuretanos se usan en esmaltes de uñas.

En al menos una realización, las dispersiones de poliuretano de la presente descripción pueden usarse para formar una composición curable por radiación o curable por peróxido, más particularmente una composición o formulación de esmalte de uñas.

5 El interés particular de dichas dispersiones de poliuretano de la presente descripción en su aplicación es que proporcionan textura superficial o efectos hápticos.

10 Los recubrimientos de poliuretano formados a partir de dispersiones de poliuretano de la presente descripción pueden usarse para proporcionar resistencia al rayado, a la abrasión y al desgaste; protección frente a UV; apariencia superficial, como una apariencia pulida o lisa; resistencia a químicos y manchas; resistencia hidrolítica; actividad antimicrobiana; adhesión; efectos hápticos como tacto suave; fácil limpieza y antihuella. Las propiedades de los recubrimientos de poliuretano resultantes pueden controlarse variando las cantidades de los componentes presentes dentro de las dispersiones de poliuretano descritas anteriormente.

15 La presente descripción se refiere particularmente a formulaciones de laca de uñas o esmalte de uñas y al uso de las dispersiones acuosas de poliuretano descritas en el presente documento como formulaciones de esmalte de uñas. Las dispersiones acuosas de poliuretano descritas anteriormente están formuladas específicamente para su aplicación en las uñas. Los poliuretanos curables por radiación actínica pueden curarse tras la exposición a la luz solar o lámparas de UV/LED para crear un recubrimiento duro y pulido/brillante, en particular un recubrimiento para uñas.

20 En al menos una realización, la composición de esmalte de uñas comprende una dispersión acuosa de poliuretano, un fotoiniciador y opcionalmente un agente nivelador y/o un espesante. Puede incluirse un agente nivelador para ayudar en la formación de una superficie lisa y homogénea del recubrimiento. El agente nivelador puede seleccionarse de cualquier agente nivelador conocido para su uso en formulaciones de esmalte de uñas, tal como, por ejemplo, BYK®-346 (disponible de BYK-CHEMIE GMBH).

Pueden añadirse espesantes a la formulación de esmalte de uñas para aumentar la viscosidad de la formulación y/o para controlar las propiedades de flujo de la formulación. Los ejemplos no limitativos de espesantes incluyen Acrysol® RM-825, Aculyn® 33 y Aculyn® 44 (disponible de Dow Chemical Co.).

25 En al menos una realización, la formulación de esmalte de uñas también puede comprender un agente colorante, tal como un pigmento, tintes u otros colorantes y también puede comprender partículas sólidas o granulados que se aplicarán como parte del recubrimiento para uñas para proporcionar una superficie tridimensional y/o no lisa y/o jaspeada. La formulación de esmalte de uñas puede comprender además cargas, tensioactivos, estabilizadores, fragancias y/o conservantes.

30 Según al menos una realización, la formulación de esmalte de uñas tiene una viscosidad que varía de desde aproximadamente 250 mPa.s (250 cP) hasta aproximadamente 4000 mPa.s (4000 cP) o desde aproximadamente 500 mPa.s (500 cP) hasta aproximadamente 3000 mPa.s (3000 cP) o desde aproximadamente 1000 mPa.s (1000 cP) hasta aproximadamente 2000 mPa.s (2000 cP) a temperatura ambiente. "Temperatura ambiente" en el presente documento significa 25°C. La viscosidad se determina usando el método Brookfield a 100 rpm.

35 Según al menos una realización, la formulación de esmalte de uñas tiene un nivel (contenido) de sólidos que varía de desde aproximadamente el 10% hasta aproximadamente el 40% o desde aproximadamente el 20% hasta el 30% o hasta aproximadamente el 25% p/p.

Según al menos una realización, la formulación de esmalte de uñas está libre o sustancialmente libre de disolventes no reactivos. Más preferiblemente, el contenido de disolvente no reactivo es 0.

40 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención y sus rendimientos y no limitan en absoluto la cobertura de la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

45 Se elaboró un polioli poliéster usando el siguiente procedimiento: se cargaron 1,3-propanodiol (177 g, de DuPont Tate & Lyle), isosorbida (681 g, de Roquette), ácido succínico (551 g, de BioAmbe), los cuales eran todos derivados de recursos renovables junto con tolueno (388 g) y ácido metanosulfónico al 70% en agua (17 g) en un recipiente de reacción equipado con un brazo lateral para la recogida del agua producida. La mezcla se calentó hasta 112°C durante 21 horas, momento en el cual había cesado sustancialmente la producción de agua. Después de eliminar el tolueno por destilación a vacío, el producto final de polioli poliéster era un líquido viscoso con un índice de hidroxilo de 200 mg de KOH/g.

50 Todos los índices de OH citados se determinan mediante el autotitulado Radiometer TitrLab® TM865. El método detallado es el siguiente:

Se disuelve una muestra de 4-5 g en 25 ml de acetonitrilo (CH_3CN), luego se añaden 25 ml de reactivo de isocianato de p-toluensulfonilo (TSI) volumétricamente y se agita durante 10 minutos. La muestra se titula luego con hidróxido de tetrabutilamonio de concentración 0,25 M. El autotitulado comunica los resultados en mg de KOH/g.

Ejemplo 2

- 5 Se preparó un polioli poliéster a partir de isosorbida (98 g) y d,l-lactida (240 g) calentando hasta 120°C durante varias horas en presencia de catalizador de octoato estannoso. El producto final de polioli poliéster era un líquido viscoso con un índice de hidroxilo de 211 mg de KOH/g.

Ejemplo 3 - Preparación de una dispersión de poliuretano curable por UV (UV-PUD)

- 10 Se cargó un recipiente de reacción adecuado para la preparación de poliuretano con triacrilato de di-trimetilolpropano con un índice de OH = 163 mg de KOH/g (206 g), el polioli poliéster del ejemplo 1 (388 g), ácido dimetilolpropiónico (113 g), metilhidroquinona MeHQ (4,8 g), dilaurato de dibutilestano (3,2 g) y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (Sartomer SR454, 1603 g) y la mezcla se calentó hasta 50°C. Se añadió diisocianato de isoforona (888 g) a lo largo de 30 minutos mientras se aumentaba la temperatura hasta 70°C. La reacción se mantuvo a 70°C hasta que el % de NCO por titulación fue constante, en cuyo punto la temperatura se redujo hasta 55°C. Se añadió trietilamina (85 g) seguido de, con agitación vigorosa, agua desionizada (4577 g). Después de 5 minutos, se añadió etilendiamina (92 g) disuelta en agua desionizada (93 g) y se continuó la agitación durante otras 2 horas. Después de la filtración a través de una bolsa de filtro de 100 micrómetros, la dispersión final tenía las siguientes propiedades: % p/p de sólidos = 42,0, viscosidad a 25°C = 6,1 mPa.s (6,1 cP), tamaño de partícula promedio = 114 nm y pH = 7,23.

Ejemplo 4 - Preparación de una dispersión de poliuretano curable por UV (UV-PUD)

- 20 Se cargó un recipiente de reacción adecuado para la preparación de poliuretano con triacrilato de di-trimetilolpropano con un índice de OH = 163 mg de KOH/g (130 g), el polioli poliéster del ejemplo 1 (101 g), poli(1,3-propanodiol) (producto de DuPont, 1000 MW, 200 g) de ácido dimetilolpropiónico (78 g), MeHQ (3,3 g), dilaurato de dibutilestano (2,2 g) y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (Sartomer SR454, 1110 g) y la mezcla se calentó hasta 50°C. Se añadió diisocianato de isoforona (590 g) a lo largo de 30 minutos mientras se aumentaba la temperatura hasta 70°C. La reacción se mantuvo a 70°C hasta que el % de NCO por titulación fue constante, en cuyo punto la temperatura se redujo hasta 55°C. Se añadió trietilamina (59 g) seguido de, con agitación vigorosa, agua desionizada (3135 g). Después de 5 minutos, se añadió etilendiamina (58 g) disuelta en agua desionizada (64 g) y se continuó la agitación durante otras 2 horas. Después de la filtración a través de una bolsa de filtro de 100 micrómetros, la dispersión final tenía las siguientes propiedades: % p/p de sólidos = 41,3, viscosidad a 25°C = 10,2 mPa.s (10,2 cP), tamaño de partícula promedio = 126 nm y pH = 7,2.

Ejemplo 5 - Preparación de una dispersión de poliuretano curable por UV (UV-PUD)

- 35 Se siguió el procedimiento del ejemplo 4, pero se usó la siguiente receta: triacrilato de dimetilolpropano con índice de OH = 163 mg de KOH/g (124 g), el polioli poliéster del ejemplo 1 (210 g), poli(1,3-propanodiol) (producto de DuPont, 1000MW, 140 g), ácido dimetilolpropiónico (84 g), MeHQ (3,6 g), dilaurato de dibutilestano (2,4 g) y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (Sartomer SR454, 1195 g), diisocianato de isoforona (631 g), trietilamina (63 g), agua desionizada (3408 g) y etilendiamina + agua (68 g + 70 g). Después de la filtración a través de una bolsa de filtro de 100 micrómetros, la dispersión final tenía las siguientes propiedades: % p/p de sólidos = 41,1, viscosidad a 25°C = 10,2 mPa.s (10,2 cP), tamaño de partícula promedio = 176 nm y pH = 7,25.

Ejemplo 6 - Preparación de una dispersión de poliuretano curable por UV (UV-PUD)

- 40 Se cargó un recipiente de reacción adecuado para la preparación de poliuretano con ácido dimetilolpropiónico (85 g), MeHQ (2,8 g), dilaurato de dibutilestano (1,9 g), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (Sartomer SR454, 1204 g) y diisocianato de isoforona (572 g) y la mezcla se calentó hasta 70°C hasta que el % de contenido de NCO por titulación cayó hasta aproximadamente el 7,9%. Luego se añadieron triacrilato de dimetilolpropano con índice de OH = 163 mg de KOH/g (98 g), el polioli poliéster del ejemplo 2 (145 g), poli(1,3-propanodiol) (producto de DuPont, 1000MW, 298 g) MeHQ (3,6 g) y 1,9 g adicionales de dilaurato de dibutilestano y la temperatura se mantuvo a 70°C hasta que se logró un contenido constante de % de NCO. La temperatura se redujo hasta 55°C y se añadió trietilamina (64 g) seguido de, con agitación vigorosa, agua desionizada (3359 g). Después de 5 minutos, se añadió etilendiamina (49 g) disuelta en agua desionizada (120 g) y se continuó la agitación durante otras dos horas. Después de la filtración a través de una bolsa de filtro de 100 micrómetros, la dispersión final tenía las siguientes propiedades: % p/p de sólidos = 40,6, viscosidad a 25°C = 12,6 mPa.s (12,6 cP), tamaño de partícula promedio = 118 nm y pH = 7,79.

Ejemplo 7 - Uso de las dispersiones acuosas de poliuretano curables preparadas en una formulación de esmalte de uñas

- 55 Se mezclan 97,73 partes en peso de la dispersión de poliuretano del ejemplo 4, que se ha diluido con agua hasta el 35% de sólidos, con 0,17 partes en peso de un agente nivelador (BYK®-346, disponible de BYK-CHEMIE GMBH), 1,74 partes en peso de un fotoiniciador (Irgacure 500) y aproximadamente 0,35 partes en peso de un espesante Acrysol® RM825 para formar una formulación de esmalte de uñas (100 partes en peso).

ES 2 804 349 T3

La formulación se recubre en aluminio y se cura bajo energía UV de 1 J/cm². El brillo a 60° es de aproximadamente 116.

- 5 La formulación se aplica a uñas artificiales acrílicas con un aplicador de pincel. Una vez que el agua se evapora, se forma una película homogénea sin marcas de pincel. Después de curar bajo energía UV de 1 J/cm², se espera que la formulación produzca una película lisa, homogénea, brillante. La adhesión de la formulación de esmalte de uñas sobre las uñas artificiales acrílicas es excelente y no puede pelarse o agrietarse utilizando las uñas de los dedos.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de esmalte de uñas que comprende:
 - una dispersión acuosa curable de poliuretano;
 - un fotoiniciador;
 - 5 - opcionalmente un agente nivelador y
 - opcionalmente un espesante
- en donde la formulación está libre de disolventes no reactivos y en donde dicha dispersión acuosa de poliuretano curable se forma mediante la reacción de a) al menos un componente de polioliol que comprende a1) un polioliol no iónico, a2) al menos un polioliol que contiene al menos un grupo iónico o potencialmente iónico que comprende un grupo ácido o sal del mismo y a3) al menos un monoalcohol o polioliol etilénicamente insaturado, con b) al menos un poliisocianato, en donde el número de grupos isocianato (NCO) del al menos un poliisocianato b) está en exceso con respecto al número de grupos hidroxilo (OH) del al menos un componente de polioliol a),
- en donde dicho al menos un componente de polioliol a1) comprende átomos de carbono a partir de recursos renovables, estando dicho grupo ácido de polioliol a2) al menos parcialmente neutralizado y siguiéndose dicha reacción en una segunda etapa mediante una reacción de extensión con un extensor de cadena reactivo con isocianato c) y
- en donde dicho al menos un monoalcohol o polioliol a3) etilénicamente insaturado comprende al menos un monoalcohol a3.1) y/o polioliol a3.2) etilénicamente insaturados, con dicho monoalcohol a3.1) o polioliol a3.2) que contiene de desde 2 hasta 5 grupos etilénicamente insaturados por molécula, siendo dichos grupos etilénicamente insaturados grupos (met)acrilato.
2. La formulación de esmalte de uñas según la reivindicación 1, en donde el al menos un polioliol no iónico a1) comprende un polioliol formado haciendo reaccionar un 1,4:3,6-dianhidrohexitol en una reacción de polimerización por policondensación con al menos un ácido carboxílico diácido o de mayor funcionalidad, haciendo reaccionar un 1,4:3,6-dianhidrohexitol con un ácido monocarboxílico funcionalizado con hidroxilo o haciendo reaccionar un 1,4:3,6-dianhidrohexitol con caprolactona.
 3. La formulación de esmalte de uñas según la reivindicación 2, en donde el 1,4:3,6-dianhidrohexitol se selecciona del grupo que consiste en isosorbida, isomanida e isoidida.
 4. La formulación de esmalte de uñas según la reivindicación 3, en donde el 1,4:3,6-dianhidrohexitol es isosorbida.
 5. La formulación de esmalte de uñas según la reivindicación 1, en donde el al menos un polioliol no iónico a1) comprende un polioliol formado haciendo reaccionar un 1,4:3,6-dianhidrohexitol en una reacción de polimerización por policondensación con al menos un diol o polioliol y al menos un ácido carboxílico diácido o de mayor funcionalidad, en donde el diol o polioliol se selecciona del grupo que consiste en 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,3-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4- y 1,6-dimetilolciclohexano, diol de dímero C₃₆, hidroxipivalato de hidroxipivaloilo y derivados etoxilados y/o propoxilados de los mismos.
 6. La formulación de esmalte de uñas según la reivindicación 5, en donde dicho al menos un ácido carboxílico diácido o de mayor funcionalidad se selecciona del grupo que consiste en ácido malónico, ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido glutárico, ácido cítrico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftalendicarboxílico, ácidos grasos de dímero C₃₆, ácidos grasos de trímero C₅₄ (triácido), ácido trimelítico, ácido piromelítico y anhídridos de los mismos.
 7. La formulación de esmalte de uñas según la reivindicación 1, en donde dicho polioliol no iónico a1) se forma usando una 1,4:3,6-dianhidrohexitol como molécula iniciadora funcionalizada con hidroxilo en una polimerización por apertura de anillo de lactida.
 8. La formulación de esmalte de uñas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde dicho monoalcohol o polioliol a3) es un monoalcohol o polioliol etilénicamente insaturado reactivo con isocianato seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilatos de poliéster, epoxi(met)acrilatos, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliuretano y (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo.
 9. La formulación de esmalte de uñas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde dicha dispersión acuosa de poliuretano curable y dicha formulación de esmalte de uñas es una dispersión curable por radiación o por peróxido.

10. La formulación de esmalte de uñas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el al menos un componente de poliol a) tiene un contenido en peso de ^{14}C tal que la razón $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ es mayor de $0,1 \times 10^{-12}$.
11. La formulación de esmalte de uñas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además al menos un agente colorante.
- 5 12. La formulación de esmalte de uñas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde dicha formulación de esmalte de uñas es curable por UV.
13. La formulación de esmalte de uñas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la formulación tiene un nivel de sólidos del 20% al 30% p/p y una viscosidad de 500 mPa.s (500 cP) a 3000 mPa.s (3000 cP) a temperatura ambiente.
- 10 14. La formulación de esmalte de uñas, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde dicho extensor de cadena c) contiene dos grupos reactivos con isocianato de hidroxilo o amina y preferiblemente amina y más preferiblemente el extensor de cadena c) es una diamina.
15. Uso de la formulación de esmalte de uñas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, para recubrir uñas.
- 15 16. Uso de la dispersión acuosa de poliuretano curable según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en una formulación de esmalte de uñas.
17. Recubrimiento para uñas, en donde resulta del curado de una formulación de esmalte de uñas según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 o en donde resulta de un uso según se define en una de las reivindicaciones 15 o 16.

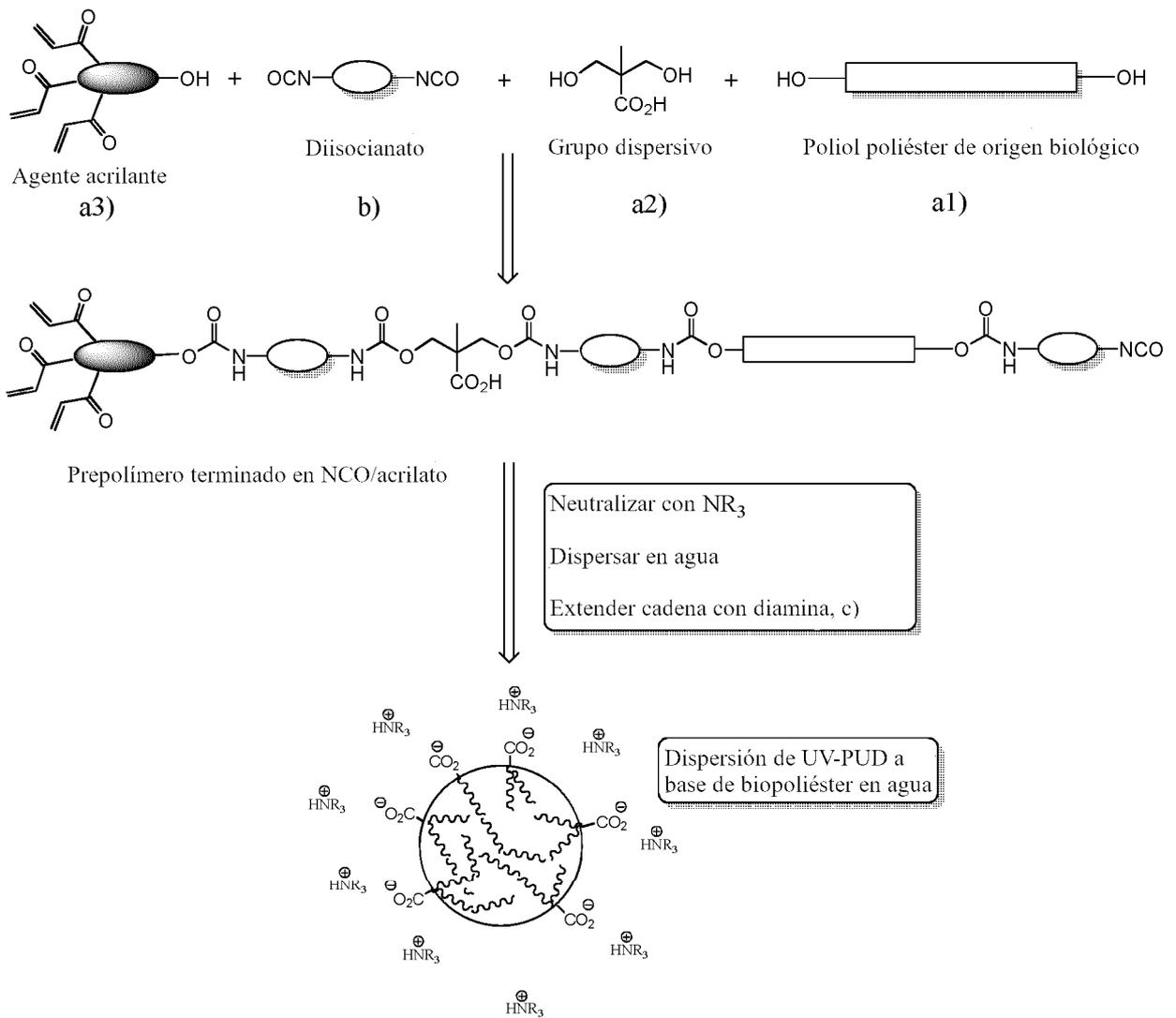


FIG. 1