

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 531**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C09D 175/14 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.04.2013 PCT/EP2013/057455**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.10.2013 WO13153093**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2013 E 13720272 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 2836530**

54 Título: **Polímero, composición y uso**

30 Prioridad:

10.04.2012 EP 12163515

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

08.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 804 531 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

Polímero, composición y uso

5 La presente invención se refiere al campo de los poliuretanos, especialmente a dispersiones basadas en uretano-acrílico.

10 Las dispersiones de uretano-acrílico (U-A) tienen buena resistencia al agua, a productos químicos, a disolventes y a la abrasión, por lo que se utilizan comúnmente en composiciones de recubrimiento como recubrimientos decorativos y protectores.

15 Para preparar dispersiones acuosas estables de uretano-acrílico, tanto la parte acrílica como la parte de poliuretano (PU) deben dispersarse en agua. Esto puede lograrse en parte mediante tensioactivos y en parte incorporando grupos adecuados tales como grupos hidrófilos iónicos o no iónicos en el polímero de poliuretano, ya sea colgando de la cadena del polímero o dentro de la cadena. Dichos grupos incluyen aniones tales como grupos carboxílicos, sulfónicos, sulfato o fosfato que generalmente se incorporan al PU haciendo reaccionar compuestos que contienen hidrógeno reactivo y al menos un grupo ácido adecuado (generalmente un ácido carboxílico) con poliisocianato para formar el componente de poliuretano de la dispersión de uretano-acrílico. No es deseable que permanezcan en la dispersión resultante grandes cantidades de materiales ácidos, por lo que una parte sustancial (si no la totalidad) del ácido presente debe neutralizarse en el producto final.

20 También es deseable reducir o eliminar el uso de tensioactivos en dispersiones de recubrimiento acuosas, ya que el uso de una gran cantidad de tensioactivo aumenta la sensibilidad al agua de los recubrimientos formados.

25 Se ha encontrado que la adición de bases inorgánicas sencillas (tales como KOH) para neutralizar las dispersiones aniónicas de poliuretano para neutralizar los grupos ácido presentes en las mismas no es satisfactoria. En general, la viscosidad de la dispersión de poliuretano aumenta de forma no deseada cuando se añaden bases inorgánicas fuertes. Para evitar que la dispersión desestabilice el poliuretano, este puede modificarse con grandes cantidades de grupos hidrófilos, tales como grupos polietoxi. Las películas y los recubrimientos resultantes (tanto si el PU está modificado como si no) también son muy sensibles al agua (en comparación con la PUD (dispersión de poliuretano) neutralizada por medio de otros agentes) a menos que se añada un agente adicional para reticular el poliuretano. Por lo tanto, se utilizan otros agentes neutralizantes para preparar dispersiones de PU disponibles comercialmente, siendo los más comunes entre los mismos aminas volátiles tales como la amina terciaria trietilamina (TEA). Estos materiales están fácilmente disponibles y se evaporan de la película final.

35 No obstante, se sabe que las aminas volátiles también tienen diversas desventajas. Por ejemplo, evaporan fácilmente los compuestos orgánicos volátiles (VOC) durante la formación de la película, provocando una contaminación ambiental inaceptable y/o una mala calidad del aire interior cuando se utilizan en interiores. El uso de dichos materiales puede estar regulado de forma más estricta en el futuro. Por lo tanto, es deseable encontrar un procedimiento alternativo para proporcionar dispersiones acuosas estables de uretano-acrílico y/o materiales ácidos neutralizantes que se utilizan durante su preparación.

40 Se han propuesto varias alternativas para mejorar la estabilidad de las dispersiones acuosas de uretano.

45 El documento US 2968575 describe un látex de PU dispersado en agua utilizando un emulsionante.

50 El documento US 4.501.852 describe dispersiones acuosas estables de poliuretano-ureas que contienen (i) 10-120 meq por 100 g de grupos aniónicos incorporados químicamente en las mismas y (ii) hasta aproximadamente el 10% en peso de cadenas hidrófilas que contienen unidades de óxido de etileno (EO). Para contrarrestar los grupos aniónicos, la formulación contiene una mezcla de cationes volátiles y no volátiles en una relación en equivalentes de aproximadamente 1:4 a 4:1. Los ejemplos utilizan como componente (ii) un polieter-monoalcohol no iónico de n-butanol, óxido de etileno y óxido de propileno (en una relación molar de 83:17) que tiene un índice OH de 26. Este componente ayuda a la dispersión pero aumenta la sensibilidad al agua. Los ejemplos también utilizan la no deseable NMP como disolvente.

55 El documento US 4.701.480 describe dispersiones acuosas de poliuretano-urea con estabilidad hidrolítica mejorada formadas a partir de una dispersión acuosa de poliuretano-urea que contiene grupos de ácido carboxílico neutralizados con bases orgánicas volátiles que se convierten después en cationes no volátiles mediante la adición de sales de metales alcalinos de ácidos orgánicos o inorgánicos en una cantidad suficiente para desplazar al menos una porción de las bases orgánicas volátiles. Las bases orgánicas volátiles pueden eliminarse opcionalmente mediante destilación a presión reducida. Todos los ejemplos contienen NMP y la destilación no es deseable porque utiliza grandes cantidades de energía y puede provocar una formación excesiva de espuma (tal como se describe en el documento US 2010/0099967 en el ejemplo comparativo XVI).

60

El documento US 2006-0229409 describe dispersiones de poliuretano producidas a partir de TMXDI con una forma de realización especial en la página 9, en la que se menciona el uso de hidróxidos metálicos. Esto no se ejemplifica en los ejemplos ni el TMXDI es un diisocianato adecuado para su uso en recubrimientos (es demasiado blando).

5 El documento US 2010-0098867 (Costa) describe un procedimiento para producir dispersiones acuosas de poliuretanos aniónicos carboxilados que están desprovistas de aminas volátiles y no contienen cadenas laterales de polioxietileno o polioxipropileno. En primer lugar se prepara un prepolímero (que contiene el 2-10% en peso de grupos isocianato y 10-100 meq de grupos carboxílicos) haciendo reaccionar: un poliol con un grupo de ácido carboxílico; un poliol no iónico y un poliisocianato (ciclo)alifático. El prepolímero se dispersa en una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino y después se extiende la cadena del prepolímero con una poliamina.

15 El documento EP1153051 describe dispersiones acuosas de poliuretanos aniónicos con grupos de ácido carboxílico colgantes que se neutralizan con un compuesto de amina volátil reactivo (monómero acrílico con funcionalidad amino terciaria (DMAEMA)) que subsiguientemente se incorpora al esqueleto del polímero mediante polimerización por radicales. El monómero libre sin reaccionar permanece en el producto final que, por lo tanto, contiene aún aminas volátiles. El monómero también puede contener impurezas en el monómero y la hidrólisis puede generar el producto secundario no deseable dimetiletanolamina.

20 El documento WO93/24551 describe una dispersión polimérica de poliuretano acuosa que comprende el producto de reacción de: poliisocianato orgánico; poliéster-poliol que incorpora unidades polimerizadas derivadas de ácido dimérico; grupos dispersantes no iónicos y/o iónicos y al menos una de las unidades polimerizadas siguientes: poliol cicloalifático de peso molecular (Pm) < 400; poliácido cicloalifático de Pm < 400, poliol aromático de Pm < 500, diácido aromático de Pm < 500 y un compuesto extensor de cadena de hidrógeno activo.

25 El documento WO 2001-027179 (Stahl) describe una dispersión de poliuretano aniónico que se neutraliza mediante un polímero u oligómero de uretano con funcionalidad de amina terciaria. Aunque el material polimérico es menos volátil que reactivos tales como TEA, este procedimiento añade un gasto adicional y complejidad a la preparación de la dispersión de PU y no es completamente exitoso en la eliminación de todos los grupos ácidos.

30 Sorprendentemente, el solicitante ha encontrado un medio para estabilizar las dispersiones acuosas de acrilato y poliuretanos aniónicos sin las desventajas anteriores.

35 En particular, el solicitante ha descubierto que la adición de un agente neutralizante de metal alcalino en una etapa temprana del proceso reduce o evita algunos o todos los problemas anteriores con el estado de la técnica.

Por lo tanto, en general, la invención comprende un proceso para preparar dispersión acuosa reticulable por base de Schiff de un poliuretano [A], comprendiendo el proceso las etapas siguientes:

40 (a) hacer reaccionar los componentes siguientes uno a cuatro (dos y cuatro cuando estén presentes) para formar un prepolímero ácido terminado en isocianato que comprende grupos funcionales aniónicos o potencialmente aniónicos en el mismo; en el que:

45 (1) el componente uno comprende del 10 al 80% en peso de al menos un poliisocianato que contiene opcionalmente al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico;

(2) el componente opcional dos comprende hasta el 15% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato que contiene al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico;

50 (3) el componente tres comprende del 15 al 85% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto del componente dos, si este está presente, y que tiene un peso molecular promedio en peso superior o igual a 500 daltons que opcionalmente contiene al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico; y

55 (4) el componente opcional cuatro comprende hasta el 20% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto del componente tres y dos, si este está presente, y que tiene un peso molecular promedio en peso inferior a 500 daltons;

en el que si el componente dos no está presente, el componente uno o el tres comprende al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico;

60 en el que las cantidades de los componentes uno a cuatro se expresan como un porcentaje en peso calculado a partir de la cantidad total de los componentes anteriores (es decir, uno y tres y dos y/o cuatro opcionales cuando estén presentes), que representa el 100%; y en el que la mezcla utilizada en la etapa (a) está sustancialmente desprovista de aminas volátiles y N-alquilpirrolidinonas;

65 (b) añadir a la mezcla de reacción de la etapa (a) un agente neutralizante de metal alcalino en una cantidad de 0,05 a 6 partes en peso sustancialmente para neutralizar el prepolímero terminado en isocianato obtenido de la etapa

(a); en el que la cantidad (en partes en peso) del agente neutralizante de metal alcalino se calcula sobre la base del peso del metal alcalino en el agente neutralizante con respecto a la cantidad total de componentes uno a cuatro en la etapa (a), que es igual a 100 partes, y

5 (c) hacer reaccionar el prepolímero neutralizado de la etapa (b) con un compuesto de hidrógeno activo para extender la cadena del prepolímero para formar una dispersión acuosa de poliuretano A.

Se observará que la suma de las cantidades de ingredientes dados (a) y (b) juntos totalizará más de 100 partes en peso.

10 En el proceso de la invención, cualquiera de los componentes (1) (2) y/o (3) (es decir, cualquiera de ellos por sí mismos o cualquier combinación) puede comprender al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico. Sin embargo, se prefiere que el componente isocianato (1) no contenga un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico, sino que al menos uno de dichos grupos lo comprenda el componente poliol (2).

15 Por lo tanto, en una forma de realización del proceso de la invención, la etapa (a) comprende:

(a) hacer reaccionar:

20 (1) del 10 al 80% en peso de al menos un poliisocianato;

(2) del 1 al 15% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato que contiene al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico;

25 (3) del 15 al 85% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto de (2), y que tiene un peso molecular promedio en peso ≥ 500 daltons que opcionalmente comprende al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico y

30 (4) opcionalmente hasta el 20% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto de (2) y (3) y que tiene un peso molecular promedio en peso < 500 daltons; para formar un prepolímero ácido terminado en isocianato que comprende grupos funcionales aniónicos o potencialmente aniónicos y que está sustancialmente desprovisto de aminas volátiles y N-alquilpirrolidionas (tales como TEA, NMP o NEP).

35 Preferentemente, la etapa (b) tiene lugar durante o sustancialmente inmediatamente después de la etapa (a).

Sin vincularse a ningún mecanismo, se cree que en la etapa (b) el catión metálico del agente neutralizante de metal alcalino forma un contraión para el grupo aniónico presente en el mismo (y/o grupo aniónico formado a partir de los posibles grupos aniónicos presentes en el mismo).

40 Un aspecto adicional de la invención proporciona un proceso para preparar una composición de recubrimiento acuosa que comprende formar una mezcla íntima con los componentes (i) y (ii):

45 (i) del 10% al 95%, preferentemente del 20% al 80%, de forma más preferida del 30% al 65% en peso, de una dispersión de poliuretano A obtenido y/o que puede obtenerse mediante el proceso de la invención tal como se describe en el presente documento; y

(ii) del 90% al 5%, preferentemente del 80% al 20%, de forma más preferida del 70% al 35% en peso, de un polímero de vinilo B que opcionalmente tiene una temperatura de transición vítrea ≥ 15 °C

50 en la que

(i) y (ii) suman el 100% y se calculan en base al peso de los sólidos (excluyendo el agua); y

55 en la que la composición (y ambos componentes (i) y (ii)) están sustancialmente desprovista de aminas volátiles y N-alquilpirrolidionas.

Preferentemente, ambos componentes (i) y (ii) forman fases diferentes que están presentes en las mismas partículas.

60 Preferentemente en el proceso de la invención tal como se ha descrito anteriormente, el poliuretano A y/o el polímero de vinilo B son autorreticulables, preferentemente reticulables por base de Schiff, en condiciones ambientales. De forma más preferida, el poliuretano A comprende un grupo carbonilo capaz de experimentar una autorreticulación por base de Schiff.

65 Otro aspecto adicional de la invención proporciona una composición de recubrimiento acuosa obtenida y/o que puede obtenerse mediante un proceso de la invención.

El uso de reticulantes de base de Schiff se ha descrito para fabricar espumas de poliuretano. Por ejemplo el documento US4016113 describe el uso de determinadas bases de Schiff aromáticas o de espiro-diamina para reticular espumas de PU. La reticulación por base de Schiff de espumas de PU también se ha descrito en los documentos US3321433, US3657192, US3890255, US3907721 y US3926867.

No obstante, las espumas de poliuretano son diferentes de las dispersiones acuosas de PU y especialmente de las dispersiones de uretano-acrilato en las que la reticulación por base de Schiff no se ha utilizado para mejorar la estabilidad. Sorprendentemente, una reacción de reticulación por base de Schiff se produce todavía en un entorno alcalino. Esto se debía a que las dispersiones de uretano-acrílico son típicamente alcalinas pero se vuelven ácidas al secarse (cuando la amina se evapora) y se creía que un pH bajo (condiciones ácidas) era esencial para la autorreticulación. En un sistema como los de la presente invención descrita en el presente documento (que son permanentemente alcalinos) no se esperaría que una reticulación por base de Schiff tuviera éxito.

Véase, por ejemplo, Journal of Applied Polymer Science, Vol 104, p. 3948, 2007: "La condición ácida es indispensable para la reacción de reticulación entre diacetona-acrilamida e dihidrazida de ácido adípico. El ácido acrílico generalmente se incorpora al copolímero para proporcionar una condición ácida que facilite la reacción de reticulación." (página 3948, columna 2, líneas 26 a 33).

También el Journal Coat Technol. Res 5 (3) p. 285 (2008) en la sección que discute los "Fundamentos de la reticulación de cetohidrazida" afirma: "La comparación de las velocidades iniciales de las reacciones a diferentes condiciones de pH muestra claramente que la velocidad de reacción química aumenta con la disminución del pH, tal como se ilustra en la figura 4. Concluimos entonces que la reacción está catalizada por ácidos." (página 288, columna 2, líneas 27 a 31). La sección titulada "Conclusions" establece: "Además, la reacción de reticulación está catalizada por ácidos y la velocidad de reacción aumenta a medida que disminuye el pH". (Página 296, columna 1, líneas 21 a 23).

Se puede observar que existen prejuicios técnicos contra el uso de polímeros acrílicos reticulados por base de Schiff en sistemas no ácidos (neutralizados) o alcalinos. Como es bien sabido que las dispersiones de PU son ácidas, deben neutralizarse (por las razones indicadas en el presente documento), y la reticulación por base de Schiff no se ha utilizado en sistemas alcalinos permanentes.

El solicitante ha encontrado sorprendentemente que los sistemas de uretano-acrílico cuando se neutralizan de forma permanentemente alcalina todavía se pueden reticular por medio de un mecanismo de base Schiff. En particular, el solicitante ha descubierto que estas dispersiones de PU acuosas ácidas que se neutralizan posteriormente pueden contener polímeros de uretano y/o de vinilo reticulables por base de Schiff para producir dispersiones de uretano-acrílico que reducen o evitan algunos o todos los problemas anteriores con el estado de la técnica.

Por lo tanto, en general, la presente invención proporciona una composición de recubrimiento acuosa que comprende:

(i) del 10 al 95% en peso de un poliuretano A reticulable por base de Schiff obtenido por reacción de:

(a) un prepolímero terminado en isocianato formado a partir de los componentes uno a cinco que comprende:

(1) de 10 a 80 partes en peso de al menos un poliisocianato

(2) de 1 a 15 partes en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato que contiene al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico

(3) de 15 a 84 partes en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto de (2) de peso molecular promedio en peso \geq 500 daltons; que opcionalmente contiene al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico

(4) opcionalmente hasta 20 partes en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto de (2) o (3) de peso molecular promedio en peso $<$ 500 daltons

(5) de 0,05 a 6 partes en peso de un agente neutralizante de metal alcalino (preferentemente cuyo catión actúa como contraión del grupo aniónico de (2))

en el que las cantidades de (1), (2), (3), (4) y (5) se calculan como partes en peso con respecto a la cantidad total de componentes (1) a (5), que representa 100 partes en peso, los componentes 3 y/o 4 contienen grupos carbonilo reticulables por base de Schiff

(b) un compuesto extensor de cadena de hidrógeno activo; y

(ii) del 90 al 5% en peso de un polímero de vinilo B que contiene grupos carbonilo reticulables por base de Schiff, en la que las cantidades en % en peso de (i) y (ii) se calculan como un porcentaje de la cantidad total de (i) y (ii) y estos porcentajes suman el 100%; y

estando la composición:

5 sustancialmente desprovista de aminas volátiles y N-alquilpirrolidionas (preferentemente desprovista de disolvente); y

neutralizada con un agente neutralizante de metal, y la composición comprende un compuesto de poliamina y/o de polihidrazida.

10 Alternativamente, la presente invención proporciona una composición de recubrimiento acuosa que comprende:

(i) del 10 al 95% en peso de un poliuretano A reticulable por base de Schiff obtenido por reacción de:

15 (a) un prepolímero terminado en isocianato formado a partir de los componentes uno a cinco que comprende:

(1) de 10 a 80 partes en peso de al menos un poliisocianato

20 (2) de 1 a 15 partes en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato que contiene al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico

(3) de 15 a 84 partes en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto de (2) de peso molecular promedio en peso ≥ 500 daltons; que opcionalmente contiene al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico

25 (4) opcionalmente hasta 20 partes en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto de (2) o (3) de peso molecular promedio en peso < 500 daltons

30 (5) de 0,05 a 6 partes en peso de un agente neutralizante de metal alcalino (preferentemente cuyo catión actúa como contraión del grupo aniónico de (2))

en el que las cantidades de (1), (2), (3), (4) y (5) se calculan como partes en peso con respecto a la cantidad total de componentes (1) a (5), que representa 100 partes en peso, los componente 3 y/o 4 contienen grupos carbonilo reticulables por base de Schiff

35 (b) un compuesto extensor de cadena de hidrógeno activo; y

(ii) del 90 al 5% en peso de un polímero de vinilo B, en la que las cantidades en % en peso de (i) y (ii) se calculan como un porcentaje de la cantidad total de (i) y (ii) y estos porcentajes suman el 100%; y

40 estando la composición:

sustancialmente desprovista de aminas volátiles y N-alquilpirrolidionas (preferentemente desprovista de disolvente); y

45 neutralizada con un agente neutralizante de metal, y la composición comprende un compuesto de poliamina y/o de polihidrazida.

Alternativamente, la presente invención proporciona una composición de recubrimiento acuosa que comprende:

50 (i) del 10 al 95% en peso de un poliuretano [A] obtenido por reacción de:

(a) un prepolímero terminado en isocianato formado a partir de los componentes uno a cinco que comprende:

55 (1) de 10 a 80 partes en peso de al menos un poliisocianato

(2) de 1 a 15 partes en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato que contiene al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico

60 (3) de 15 a 84 partes en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto de (2) de peso molecular promedio en peso ≥ 500 daltons; que opcionalmente contiene al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico

(4) opcionalmente hasta 20 partes en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto de (2) o (3) de peso molecular promedio en peso < 500 daltons

65

(5) de 0,05 a 6 partes en peso de un agente neutralizante de metal alcalino (preferentemente cuyo catión actúa como contraión del grupo aniónico de (2))

5 en el que las cantidades de (1), (2), (3), (4) y (5) se calculan como partes en peso con respecto a la cantidad total de componentes (1) a (5), que representa 100 partes en peso,

(b) un compuesto extensor de cadena de hidrógeno activo; y

10 (ii) del 90 al 5% en peso de un polímero de vinilo B que contiene grupos carbonilo reticulables por base de Schiff, en la que las cantidades en % en peso de (i) y (ii) se calculan como un porcentaje de la cantidad total de (i) y (ii) y estos porcentajes suman el 100%; y

estando la composición:

15 sustancialmente desprovista de aminas volátiles y N-alquilpirrolidionas (preferentemente desprovista de disolvente); y

20 neutralizada con un agente neutralizante de metal, y la composición comprende un compuesto de poliamina y/o de polihidrazida.

Otro aspecto de la invención proporciona un recubrimiento acuoso tal como se ha reivindicado inmediatamente antes, en el que el poliuretano A y/o el polímero de vinilo B son reticulables por base de Schiff en condiciones ambientales, es decir, una composición de recubrimiento acuosa que comprende:

25 (i) del 10 al 95% en peso de un poliuretano A obtenido por reacción de:

(a) un prepolímero terminado en isocianato formado a partir de los componentes uno a cinco que comprende:

30 (1) de 10 a 80 partes en peso de al menos un poliisocianato

(2) de 1 a 15 partes en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato que contiene al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico

35 (3) de 15 a 84 partes en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto de (2) del peso molecular promedio en peso ≥ 500 daltons

(4) opcionalmente hasta 20 partes en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto de (2) o (3) de peso molecular promedio en peso < 500 daltons

40 (5) de 0,05 a 6 partes en peso de un agente neutralizante de metal alcalino (preferentemente cuyo catión actúa como contraión del grupo aniónico de (1), (2) o (3))

en el que las cantidades de (1), (2), (3), (4) y (5) se calculan como partes en peso con respecto a la cantidad total de componentes (1) a (5), que representa 100 partes en peso,

45 (b) un compuesto extensor de cadena de hidrógeno activo; y

50 (ii) del 90 al 5% en peso de un polímero de vinilo B que contiene grupos carbonilo reticulables por base de Schiff, en la que las cantidades en % en peso de (i) y (ii) se calculan como un porcentaje de la cantidad total de (i) y (ii) y estos porcentajes suman el 100%; y

en la que el poliuretano A contiene grupos carbonilo que son reticulables por base de Schiff en condiciones ambientales y/o el polímero de vinilo B contiene grupos carbonilo que son reticulables por base de Schiff en condiciones ambientales y

55 estando la composición:

sustancialmente desprovista de aminas volátiles y N-alquilpirrolidionas (preferentemente desprovista de disolvente); y

60 neutralizada con un agente neutralizante de metal, y la composición comprende un compuesto de poliamina y/o de polihidrazida.

65 Los componentes siguientes pueden estar presentes preferentemente en las cantidades en peso siguientes proporcionadas como partes en peso o porcentajes en peso de la cantidad total de componentes (1) a (5) cuando estén presentes.

Preferentemente, el componente (1) (el poliisocianato) está presente en una cantidad de 15 a 70, de forma más preferida de 20 a 60, de la forma más preferida de 25 a 50 en peso.

5 Preferentemente, el componente (2) (el polioliol reactivo con isocianato aniónico) está presente en una cantidad de 2 a 12, de forma más preferida de 3 a 10, de la forma más preferida de 4 a 7 en peso.

Preferentemente, el componente (3) (el polioliol reactivo con isocianato con Pm alto (> 500 D)) está presente en una cantidad de 20 a 80, de forma más preferida de 25 a 75, de la forma más preferida de 30 a 60 en peso.

10 Preferentemente, el componente opcional (4) (el polioliol reactivo con isocianato con Pm bajo (< 500 D)) está presente en una cantidad de 0,5 a 20, de forma más preferida de 1 a 15, de la forma más preferida de 2 a 10 en peso.

15 Preferentemente, el componente opcional (5) (el agente neutralizante de metal alcalino) está presente en una cantidad de 0,1 a 6, de forma más preferida de 0,2 a 5, de la forma más preferida de 0,5 a 4 en peso.

El término "agente neutralizante de metal alcalino" denota un compuesto de metal alcalino, preferentemente una sal de metal alcalino, que es suficientemente básico en las condiciones (en las que se prepara la dispersión de poliuretano) para neutralizar los grupos ácidos presentes en el polímero. Sin desear vincularse a ningún mecanismo, se cree que los iones del agente neutralizante de metal alcalino actúan como contraiones para los grupos iónicos formados a partir de grupos ácidos en el polímero. Las sales de metales alcalinos preferidas comprenden cationes tales como potasio, sodio y/o litio, siendo más preferido el sodio. Las sales de metales alcalinos preferidas comprenden aniones tales como carbonato, bicarbonato, hidróxido y/o hidruro, siendo más preferido el hidróxido. Los agentes neutralizantes de metal alcalino más preferidos son hidróxido de sodio y/o potasio.

25 Las dispersiones de poliuretano de la invención pueden prepararse (a menos que se indique lo contrario en el presente documento) convencionalmente utilizando polioles e isocianatos convencionales.

30 Por ejemplo, el poliisocianato utilizado en la presente invención como componente uno puede seleccionarse de los descritos en el documento WO2007-006586 como componente de poliisocianato (i) (véase desde la página 7, línea 33 hasta la página 8, línea 20; este pasaje se incorpora al presente documento por referencia).

35 Por ejemplo, los polioles reactivos con NCO utilizados en la presente invención como componentes dos, tres y cuatro (sujetos a los otros requisitos para estos componentes especificados en el presente documento) pueden seleccionarse de los descritos en el documento WO2007-006586 como componentes (ii), (iii) y/o (iv) (véase desde la página 8, línea 30 hasta la página 9, línea 24; este pasaje se incorpora al presente documento por referencia).

40 El término "autorreticulable en condiciones ambientales" denota un polímero que en condiciones ambientales formará enlaces covalentes entre diferentes grupos funcionales de diferentes cadenas poliméricas para formar enlaces cruzados sin la adición de un reticulante adicional separado. Los polímeros de uretano-acrílico autorreticulables preferidos son aquellos que portan tanto grupos funcionales carbonilo como grupos funcionales amina y/o hidrazina reactivos con carbonilo para impartir capacidad de reticulación al polímero de uretano-acrílico. Preferentemente, el poliuretano [A] o el polímero de vinilo [B] son capaces de autorreticularse mediante una reacción por base de Schiff en condiciones ambientales (también conocida como reticulación por base de Schiff). Alternativamente, tanto el poliuretano A como el polímero de vinilo B son capaces de autorreticularse mediante reacción por base de Schiff en condiciones ambientales.

45 Sin desear vincularse a ningún mecanismo, se cree que en la reticulación por base de Schiff los grupos carbonilo y amina/hidrazina (reactivos con C=O) reaccionan conjuntamente en una reacción por base de Schiff para unir las cadenas poliméricas. Los grupos carbonilo pueden incorporarse al polímero de vinilo mediante la polimerización por adición de radicales libres de al menos un monómero monoetilenicamente insaturado que contiene carbonilo (por ejemplo, diacetona-diacrilamida (DAAM)). Los grupos amina y/o hidrazida reactivos con carbonilo pueden introducirse mediante adición de compuestos de poliamina y/o polihidrazida (por ejemplo, dihidrazida de ácido adípico). De forma similar, se puede utilizar un componente con funcionalidad carbonilo (3) para incorporar grupos reactivos con base de Schiff en el poliuretano.

50 El componente uno comprende un poliisocianato. Los poliisocianatos adecuados pueden comprender poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o modificados mediante la introducción de residuos de uretano, alofanato, urea, biuret, carbodiimida, uretonimina, uretdiona o isocianurato. Los ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, diisocianato de p-xilileno, diisocianato de α,α' -tetrametilxileno, diisocianato 1,4 de fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, poliisocianatos de polimetileno-polifenilo, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, isocianato de 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexilo, diisocianato de 1,5-naftileno y mezclas de los mismos. Los poliisocianatos preferidos son diisocianato de isoforona, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, diisocianato de tolueno y diisocianato de 4,4'-difenilmetano.

Los componentes dos, tres y cuatro comprenden diversos polioles tal como se definen en el presente documento. Los polioles adecuados pueden comprender propilenglicoles, copolímeros de poli(óxido de propileno/óxido de etileno), politetrahydrofurano, polibutadieno, polibutadieno hidrogenado, polisiloxano, poliamida-poliésteres, compuestos de polioxi-etileno reactivos con isocianato, poliéster, poliéter, polieteréster, policaprolactona, politioéter, policarbonato, polietercarbonato, poliactal y poliolefina-polioles.

Preferentemente, el componente dos comprende un poliol con un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico en el mismo.

Los grupos dispersantes aniónicos preferidos son los grupos carboxílicos, fosfato, fosfonato o de ácido sulfónico. Los grupos dispersantes potencialmente aniónicos preferidos son precursores de los grupos dispersantes aniónicos descritos en el presente documento, es decir, grupos que, en las condiciones de la etapa (a), se transformarán en los grupos dispersantes aniónicos. Los grupos dispersantes aniónicos más preferidos son los grupos de ácido carboxílico o sulfónico. La conversión a la forma de sal se logra mediante la neutralización de grupos aniónicos con un agente neutralizante de metal alcalino durante la etapa (a).

El componente tres comprende un poliol reactivo con isocianato con un peso molecular promedio en peso de más de 500 daltons (poliol de alto peso molecular). El componente cuatro comprende un poliol reactivo con isocianato con un peso molecular promedio en peso inferior a 500 daltons.

En caso de que el poliuretano A sea reticulable por base de Schiff, preferentemente el componente 3 contiene grupos carbonilo adecuados para la reticulación por base de Schiff. El contenido de carbonilo del componente 3 es 0,1-10 meq de carbonilo/g de poliol, preferentemente 0,5-5 meq de carbonilo/g de poliol, de la forma más preferida 1-3 meq de carbonilo/g de poliol.

La presencia de grupos funcionales carbonilo (es decir, aldo o cetona) en los ejemplos de la presente invención puede determinarse mediante cualquier procedimiento conocido adecuado tal como por medio de resonancias ^{13}C en un espectro de RMN de ^{13}C . Para los grupos carbonilo de cetonas y aldehídos, estos generalmente aparecen de 190 a 210 ppm independientemente de los sustituyentes de la cadena lateral. Estos se pueden distinguir a partir de las resonancias de carbono 13 de otros grupos $\text{C}=\text{O}$, tales como los presentes en derivados del ácido carboxílico (amidas, ésteres, ácidos carboxílicos, cloruros de ácidos, etc.) que generalmente aparecen de 160 a 185 ppm. Por ejemplo, en un procedimiento adecuado, pueden registrarse los espectros de RMN de ^{13}C de una muestra de 200 mg en 600 microlitros de un medio vehículo de CDCl_3 y acetilacetato de cromo (III) (también denotado como $\text{Cr}(\text{acac})_3$). Alternativamente, la presencia de grupos carbonilo (es decir, aldo o cetona) en el proceso de la invención puede determinarse a partir de picos de absorción relevantes en el espectro infrarrojo de la mezcla de reacción. A partir de estos u otros procedimientos conocidos, se puede determinar la cantidad de grupos carbonilo sin reaccionar presentes en la muestra.

En caso de que el polímero de polivinilo B sea reticulable por base de Schiff, el polímero de vinilo contiene grupos carbonilo adecuados para la reticulación por base de Schiff. Preferentemente, el polímero de vinilo contiene el 0,1-20% en peso de un monómero con funcionalidad carbonilo con respecto a los monómeros totales, de forma más preferida el 0,5-10% en peso de un monómero con funcionalidad carbonilo con respecto a los monómeros totales, de la forma más preferida el 1-5% en peso de un monómero con funcionalidad carbonilo con respecto a los monómeros totales.

Preferentemente, la relación en equivalentes de grupos amina con respecto a grupos carbonilo es de 0,2 a 1,5, de forma más preferida de 0,35 a 1,1, de la forma más preferida de 0,6 a 0,9.

En una forma de realización de la invención, se prefiere que el acrílico-uretano de la invención y/o preparado según el proceso de la invención esté sustancialmente desprovisto de cualquier poliol funcional no iónico, ya que se cree que dichos componentes pueden deteriorar la resistencia al agua.

En otra forma de realización adicional de la invención, se prefiere que las dispersiones de poliuretano (PUD) y/o los uretano-acrílicos de, o preparados en, la presente invención sean permanentemente básicos (es decir, después de la neutralización con el agente neutralizante de metal alcalino), preferentemente que presenten un $\text{pH} > 8$. Aunque se pensó que los PUD y los recubrimientos de uretano-acrílico con un pH alto no eran deseables, el solicitante sorprendentemente ha descubierto que pueden resolver algunos o todos los problemas identificados en el presente documento.

Opcionalmente, se puede añadir tensioactivo adicional para facilitar la dispersión del uretano; sin embargo, esto no se prefiere ya que tiene un efecto perjudicial sobre la resistencia al agua.

En la presente invención, se prefiere que el agente neutralizante se añada al prepolímero ya que mediante la neutralización previa del prepolímero se pueden sintetizar uretanos con índices de acidez más bajos que tienen una resistencia al agua mejorada. De forma más preferida, el agente neutralizante se añade en forma de solución acuosa.

Las composiciones preferidas de la invención tienen índices de acidez (AV) bajos, de forma más preferida el AV de la composición total es de 1 a 40 mg de KOH/g, de forma más preferida 2-20 mg de KOH/g, de la forma más preferida 3-15 mg de KOH/g.

Sin desear vincularse a ningún mecanismo, se cree que las dispersiones a base de uretano-acrílico neutralizadas con iones de metal (alcalino) contienen suficientes grupos autorreticulables ambientales para compensar las resistencias de las manchas químicas deterioradas, específicamente la resistencia al agua y opcionalmente también se pueden producir sin catalizador de estaño, por lo que la composición puede estar desprovista de estaño. Dichas dispersiones de uretano-acrílico se pueden utilizar ventajosamente como recubrimientos para superficies tales como suelos.

El PUD y los uretanos de, y/o utilizados en, la presente invención se reticulan (preferentemente a temperatura ambiente en condiciones estándar) por un mecanismo de base de Schiff, lo que significa que la reticulación tiene lugar por reacción de un grupo o grupos con funcionalidad carbonilo (tal como se definen en el presente documento) con un grupo funcional amina y/o hidrazina (o amina bloqueada y/o hidrazina bloqueada) reactivo con carbonilo. En este contexto, "grupo con funcionalidad carbonilo" significa un grupo aldo o ceto e incluye grupos carbonilo enólicos tales como los encontrados en grupos acetoacetilo. Los compuestos reactivos con carbonilo adecuados pueden comprender bases de Schiff (o precursores de las mismas) que son compuestos que comprenden al menos un grupo funcional con un doble enlace carbono-nitrógeno en el que el átomo de nitrógeno está conectado a un grupo arilo y/o alquilo (y no hidrógeno), tales como iminas estables, por ejemplo compuestos que tienen la fórmula general $R'R''C=NR'''$ en la que R' , R'' y R''' son restos orgánicos independientes. Las bases de Schiff útiles comprenden azometina y aldiminas secundarias (azometinas en las que el carbono está conectado a un átomo de hidrógeno, es decir, de fórmula general $R'CH=NR''$) y/o bases de Schiff derivadas de anilina, en la que R'' es un fenilo o un fenilo sustituido tal como compuestos también denominados anilos. "Precursores de base de Schiff" denota cualquier compuesto adecuado que, en las condiciones de reacción descritas en el presente documento, se transforma o reacciona para formar una base de Schiff que es capaz de experimentar la reticulación por base de Schiff tal como se define en el presente documento. Los ejemplos de grupos funcionales amina (o amina bloqueada) reactivos con carbonilo incluyen cualquiera de los siguientes compuestos o grupos: $R-NH_2$, $R-O-NH_2$, $R-O-N=C<$, $R-NH-C(=O)-O-N=C<$ y/o $R-NH-C(=O)-O-NH_2$ en los que R es alquileo C_1 a C_{15} , preferentemente C_1 a C_{10} , opcionalmente sustituido, alicíclico opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, y/o R también pueden ser parte de un polímero. Los ejemplos de compuestos o grupos de hidrazina (o hidrazina bloqueada) reactivos con carbonilo incluyen $R-NH-NH_2$, $R-C(=O)-NH-NH_2$, $R-C(=O)-NH-N=C<$, $R-NH-C(=O)-NH-NH_2$ y/o $R-NH-C(=O)-NH-N=C<$ en los que R es tal como se ha descrito anteriormente.

Muchas otras variaciones de formas de realización de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica y dichas variaciones se contemplan dentro del amplio alcance de la presente invención.

Aspectos adicionales de la invención y características preferidas de la misma se proporcionan en las reivindicaciones del presente documento.

Ejemplos

La presente invención se describirá ahora en detalle con referencia a los ejemplos no limitativos siguientes, que se presentan únicamente a modo de ilustración.

Abreviaturas

DMPA = ácido dimetilolpropiónico

MMA = metacrilato de metilo

n-BA = acrilato de n-butilo

BMA = metacrilato de butilo

EDTA = ácido etilendiaminotetraacético

La viscosidad se determinó con un viscosímetro Brookfield DV-I (husillo S61, 60 rpm, 23 °C)

La distribución del tamaño de partícula se midió en un analizador de distribución del tamaño de partícula (PSDA) de Polymer Laboratories. Las muestras se diluyen hasta una concentración de aproximadamente el 0,05%. Las muestras se filtran a través de filtros de 2 micrómetros y se miden en un cartucho tipo 2 (20 nm a 1500 nm).

Reactivos y materiales:

PL-PSDA Eluyente concentrado: solución de azida sódica al 0,04% (Polymer Laboratories N° de referencia 0850-2000, 4 x 100 ml)

Marcador PL-PSDA: 0,02 g de ácido 3-nitrobenzenosulfónico en 250 ml de agua ultrapura.

Patrones: patrones de tamaño de partícula de látex de 2-1000 nm; KSTN0026, KSTN0027, KSTN0028 y KSTN0033 t/m KSTN0039.

Agua desmineralizada ultrapura o agua de grado HPLC.

Filtros de jeringa: celulosa regenerada, membrana de 0,45 µm, prefiltro Spartac Millex-AP 20 de 25 MM, membrana de 2,0 µm, Millipore.

Para determinar el valor del tamaño de partícula, el diámetro medio se menciona en los ejemplos. Cuando se encuentra una distribución amplia del tamaño de partícula, se menciona el diámetro en su valor máximo.

Ejemplo comparativo Comp A (reproducido a partir del ejemplo XI del documento US 2010/009867 (Da Costa))

Se llenó un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y enfriador, en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, con 442,6 g de polipropileno glicol (que tiene un peso molecular de 2.000 g/mol), 30,9 g de DMPA y 50,0 g de N-metilpirrolidona. La mezcla se calentó a 40 °C y se agitó durante 30 minutos. Se añadieron con agitación 213,2 g de Desmodur W (disponible de Bayer) a la mezcla homogénea que después se calentó a 60 °C durante 30 minutos. La temperatura de reacción se llevó a 100 °C y se mantuvo durante 2 horas, hasta que la determinación titrimétrica de los grupos NCO libres todavía presentes dio un valor calculado de 4,12% en peso. Se dispersan 650 g del prepolímero obtenido, enfriado a 65 °C, en 10 minutos con agitación vigorosa en 1057,1 g de agua desmineralizada enfriada a 18 °C y que contenían 10,84 g de hidróxido de potasio. Después se añaden 65,2 g de una solución acuosa de hidrazina al 15,5% en 10 minutos y se alcanza una temperatura máxima de 34 °C durante la etapa de extensión. Después de 30 minutos de agitación, el pico de NCO en el espectro IR a 2240 cm⁻¹ desaparece y se añaden 1,780 g de BYK® 346. La dispersión de poliuretano desprovista de amina (pero que contiene N-metil pirrolidona) resultante tenía un contenido de sólidos del 34,3% en peso, un pH de 8,0 y una viscosidad de 66 cps. El tamaño medio de partícula fue de 170 nm.

Ejemplo 1

El PEC-205 es un poliéster-poliol con función cetona, disponible de DSM, que tiene un índice de hidroxilo de 80 mg de KOH/g y un índice de acidez < 1 mg de KOH/g. La funcionalidad de la cetona es de 1,7 miliequivalentes de grupos carbonilo por g de poliol. Un matraz de 2000 cm³ equipado con un termómetro y agitador superior se cargó con 144,12 g de poliol PEC-205, 76,37 g de poliTHF 650 (índice de OH = 173,5 mg de KOH/g), 231,18 g de Desmodur W (disponible de Bayer), 29,64 g de DMPA, 69,42 g de MMA y 0,11 g de hidroxitolueno butilado. Esta mezcla se calentó a 50 °C y se añadió octoato de estaño (0,20 g). La reacción se dejó que se comportara exotérmicamente a 90 °C. Una vez completada la reacción exotérmica, la reacción se mantuvo a 90 °C durante 2 horas. El contenido de isocianato del prepolímero fue del 6,54% (teórico del 6,72%). Después se enfriaron 540,0 g del prepolímero obtenido a una temperatura de 40 °C y se añadieron 191,41 g de una solución de KOH al 5,68% en agua desmineralizada con agitación vigorosa. Posteriormente se añadieron 704,14 g de agua desmineralizada al matraz y la mezcla se agitó hasta que se obtuvo una dispersión homogénea. Después de ello, se añadieron 71,37 g de una solución de hidrazina al 15,5% junto con 34,0 g de agua. La polimerización por radicales se inició mediante la adición de 0,48 g de hidroperóxido de butilo terciario en agua desmineralizada, 0,011 g de EDTA de hierro (II) y una posterior adición de alimentación de 17,0 g de una solución al 1% de ácido isoascórbico en agua desmineralizada a lo largo de un periodo de 10 minutos. Finalmente, se añadieron 15,29 g de dihidrazida de ácido adípico y 4,14 g de BYK®-346. El lote se filtró a través de una tela filtrante para eliminar cualquier coágulo que se haya formado durante la reacción. La dispersión híbrida de poliuretano-acrílico desprovista de amina resultante tenía un contenido de sólidos del 35,7% en peso, un pH de 7,5 y una viscosidad de 36 cps. El tamaño medio de partícula fue de 47 nm.

Ejemplo comparativo Comp B

Un matraz de 2000 cm³ equipado con un termómetro y agitador superior se cargó con 99,66 g de polipropilenglicol 1000 (índice de OH = 112 mg de KOH/g), 137,82 g de polipropilenglicol 2000 (índice de OH = 56 mg de KOH/g), 172,48 g de Desmodur W (disponible de Bayer), 21,58 g de DMPA, 107,88 g de MMA y 0,17 g de hidroxitolueno butilado. Esta mezcla se calentó a 50 °C y se añadió octoato de estaño (0,11 g). La reacción se dejó que se comportara exotérmicamente a 90 °C. Una vez completada la reacción exotérmica, la reacción se mantuvo a 90 °C durante 2 horas. El contenido de isocianato del prepolímero fue del 4,99% (teórico del 5,12%).

Se enfriaron 528,23 g del prepolímero obtenido a una temperatura de 40 °C y se añadieron 186,65 g de una solución de KOH al 5,68% en agua desmineralizada con agitación vigorosa.

Posteriormente, se añadieron 744,78 g de agua desmineralizada al matraz y la mezcla se agitó hasta que se obtuvo una dispersión homogénea. Después de ello, se añadieron 53,19 g de una solución de hidrazina al 15,5% junto con 17,6 g de agua.

5 La polimerización por radicales se inició mediante la adición de 0,74 g de hidroperóxido de butilo terciario, 0,02 g de EDTA de hierro (II) y una posterior adición de alimentación de 26,4 g de una solución al 1% de ácido isoascórbico en agua desmineralizada a lo largo de un periodo de 10 minutos.

10 El lote se filtró a través de una tela filtrante para eliminar cualquier coágulo que se haya formado durante la reacción. La dispersión híbrida de poliuretano-acrílico desprovista de amina resultante tenía un contenido de sólidos del 34,3% en peso, un pH de 7,7 y una viscosidad de 15 cps. El tamaño medio de partícula fue de 59 nm.

Ejemplo 2

15 El PEC-205 es un poliéster-poliol con función cetona, disponible de DSM, que tiene un índice de hidroxilo de 80 mg de KOH/g y un índice de acidez < 1 mg de KOH/g. La funcionalidad de la cetona es de 1,7 miliequivalentes de grupos carbonilo por g de poliol.

20 Un matraz de 2000 cm³ equipado con un termómetro y agitador superior se cargó con 237,48 g de poliol PEC-205, 172,48 g de Desmodur W (disponible de Bayer), 21,58 g de DMPA, 107,88 g de MMA y 0,17 g de hidroxitolueno butilado. Esta mezcla se calentó a 50 °C y se añadió octoato de estaño (0,11 g). La reacción se dejó que se comportara exotérmicamente a 90 °C. Una vez completada la reacción exotérmica, la reacción se mantuvo a 90 °C durante 2 horas. El contenido de isocianato del prepolímero fue del 4,83% (teórico del 5,12%).

25 Se enfriaron 526,9 g del prepolímero obtenido a una temperatura de 40 °C y se añadieron 186,17 g de una solución de KOH al 5,68% en agua desmineralizada con agitación vigorosa.

30 Posteriormente, se añadieron 742,9 g de agua desmineralizada al matraz y la mezcla se agitó hasta que se obtuvo una dispersión homogénea. Después de ello, se añadieron 53,05 g de una solución de hidrazina al 15,5% junto con 17,6 g de agua.

35 La polimerización por radicales se inició mediante la adición de 0,64 g de hidroperóxido de butilo terciario, 0,02 g de EDTA de hierro (II) y una posterior adición de alimentación de 26,33 g de una solución al 1% de ácido isoascórbico en agua desmineralizada a lo largo de un periodo de 10 minutos. Finalmente, se añadieron 25,10 g de dihidrazida de ácido adípico.

40 El lote se filtró a través de una tela filtrante para eliminar cualquier coágulo que se haya formado durante la reacción. La dispersión híbrida de poliuretano-acrílico desprovista de amina resultante tenía un contenido de sólidos del 34,3% en peso, un pH de 7,3 y una viscosidad de 1995 cps. El tamaño medio de partícula fue de 56 nm.

Ejemplo 3

45 El PEC-205 es un poliéster-poliol con función cetona, disponible de DSM, que tiene un índice de hidroxilo de 80 mg de KOH/g y un índice de acidez < 1 mg de KOH/g. La funcionalidad de la cetona es de 1,7 miliequivalentes de grupos carbonilo por g de poliol. Un matraz de 2000 cm³ equipado con un termómetro y agitador superior se cargó con 660,37 g de poliol PEC-205, 479,63 g de Desmodur W (disponible de Bayer), 60,0 g de DMPA, 300,0 g de MMA y 0,30 g de hidroxitolueno butilado. Esta mezcla se calentó a 50 °C y se añadió octoato de estaño (0,35 g). La reacción se dejó que se comportara exotérmicamente a 90 °C. Una vez completada la reacción exotérmica, la reacción se mantuvo a 90 °C durante 2 horas. El contenido de isocianato del prepolímero fue del 4,97% (teórico del 5,13%). Después se enfriaron 600,0 g del prepolímero obtenido a una temperatura de 40 °C y se añadieron 170,4 g de una solución de KOH al 5,89% en agua desmineralizada con agitación vigorosa. Posteriormente, se añadieron 891,0 g de agua desmineralizada al matraz y la mezcla se agitó hasta que se obtuvo una dispersión homogénea. Después de ello, se añadieron 65,96 g de una solución de hidrazina al 15,5% junto con 10,0 g de agua. La polimerización por radicales se

50 inició mediante la adición de 0,25 g de hidroperóxido de butilo terciario, 0,012 g de EDTA de hierro (II) y una posterior adición de alimentación de 14,4 g de una solución al 2,5% de ácido isoascórbico en agua desmineralizada a lo largo de un periodo de 10 minutos. El lote se mezcló durante 10 minutos a 45 °C y posteriormente se enfrió a 25 °C. Después se diluyeron 476,0 g de esta dispersión híbrida de uretano/acrílico con 150 g de agua desmineralizada y se añadieron 70,66 g de acrilato de n-butilo y 29,44 g de metacrilato de metilo, que después se agitó durante una hora. Después de

55 ello, se añadieron 0,3 g de hidroperóxido de butilo terciario y se inició una segunda polimerización por radicales de los monómeros (met)acrílicos mediante una adición de alimentación de 12,0 g de una solución al 1% de ácido isoascórbico en agua desmineralizada a lo largo de un periodo de 10 minutos. Una vez completada la reacción, se añadieron 8,52 g de dihidrazida de ácido adípico y 25,6 g de agua desmineralizada. El lote se filtró a través de una tela filtrante para eliminar cualquier coágulo que se haya formado durante la reacción. El pH de la composición resultante era de

60 aproximadamente 7. La dispersión híbrida de poliuretano-acrílico desprovista de amina resultante tenía un contenido

65

de sólidos del 35% en peso. El índice de acidez de la dispersión es 10,5 mg de KOH/g de resina sólida. La relación uretano/acrílico es de 50/50 y el valor teórico de la Tg general de la fase acrílica es de 0 °C.

5 La dispersión híbrida de poliuretano acrílico desprovista de amina resultante tenía un contenido de sólidos del 34,2% en peso, un pH de 6,9 y una viscosidad de 10 cps. El tamaño medio de partícula fue de 65 nm.

Ejemplo 4

10 Se sintetizó un poliéster-poliol a partir de los componentes siguientes: Pripol 1009 (disponible de Croda, 49% en peso), ácido adípico (12% en peso) y 1,4-ciclohexano-dimetanol (39% en peso). El poliéster-poliol tenía un índice de hidroxilo de 113 mg de KOH/g y un índice de acidez de 0,47 mg de KOH/g. Un matraz de 2000 cm³ equipado con un termómetro y agitador superior se cargó con 324,87 g de este poliéster-poliol, 253,51 g de Desmodur W (disponible de Bayer), 21,0 g de DMPA, 150,04 g de MMA y 0,35 g de hidroxitolueno butilado. Esta mezcla se calentó a 50 °C y se añadió octoato de estaño (0,35 g). La reacción se dejó que se comportara exotérmicamente a 90 °C. Una vez completada la reacción exotérmica, la reacción se mantuvo a 90 °C durante 2 horas. El contenido de isocianato del prepolímero fue del 5,23% (teórico del 5,42%). Después se enfriaron 332,9 g del prepolímero obtenido a una temperatura de 40 °C y se añadieron con agitación vigorosa 82,40 g de una solución de KOH al 5,68% en agua desmineralizada y 8,14 g de AntaroX CA-630. Posteriormente, se añadieron 521,7 g de agua desmineralizada al matraz y la mezcla se agitó hasta que se obtuvo una dispersión homogénea. Después de ello, se añadieron 39,88 g de una solución de hidrazina al 15,5% junto con 20,49 g de agua. Posteriormente se añadieron 0,82 g de Tego foamex 805, 294,47 g de agua desmineralizada, 54,2316 g de acrilato de n-butilo, 127,19 g de metacrilato de metilo y 23,46 g de metacrilato de butilo y la mezcla se agitó durante una hora. Después de ello, se añadieron 2,36 g de hidroperóxido de butilo terciario y 0,03 g de EDTA de hierro (II). La polimerización por radicales de los monómeros (met)acrílicos se inició mediante una adición de alimentación de 67,9 g de una solución al 1% de ácido isoascórbico en agua desmineralizada a lo largo de un periodo de 10 minutos. Después se utilizaron 400,0 g de esta dispersión para la etapa de polimerización por radicales siguiente. A esta cantidad se añadieron 57,0 g de agua desmineralizada, 23,8 g de metacrilato de metilo, 9,71 g de acrilato de n-butilo y 1,04 g de acrilamida de diacetona y la mezcla se agitó durante una hora. Después de ello, se añadieron 0,104 g de hidroperóxido de butilo terciario y 0,004 g de EDTA de hierro (II). La polimerización por radicales de los monómeros (met)acrílicos se inició mediante una adición de alimentación de 2,76 g de una solución al 2% de ácido isoascórbico en agua desmineralizada a lo largo de un periodo de 10 minutos. Finalmente, se añadieron 0,38 g de dihidrazida de ácido adípico a la dispersión.

35 El lote se filtró a través de una tela filtrante para eliminar cualquier coágulo que se haya formado durante la reacción. La dispersión híbrida de poliuretano-acrílico desprovista de amina resultante tenía un contenido de sólidos del 34,8% en peso, un pH de 7,9 y una viscosidad de 12 cps.

Ejemplo 5

40 El PEC-205 es un poliéster-poliol con función cetona, disponible de DSM, que tiene un índice de hidroxilo de 80 mg de KOH/g y un índice de acidez < 1 mg de KOH/g. La funcionalidad de la cetona es de 1,7 miliequivalentes de grupos carbonilo por g de poliol. Un matraz de 2000 cm³ equipado con un termómetro y agitador superior se cargó con 144,12 g de poliol PEC-205, 76,37 g de poliTHF 650 (índice de OH = 173,5 mg de KOH/g), 231,18 g de Desmodur W (disponible de Bayer), 29,64 g de DMPA, 69,42 g de MMA y 0,11 g de hidroxitolueno butilado. Esta mezcla se calentó a 50 °C y se añadió octoato de estaño (0,20 g). La reacción se dejó que se comportara exotérmicamente a 90 °C. Una vez completada la reacción exotérmica, la reacción se mantuvo a 90 °C durante 2 horas. El contenido de isocianato del prepolímero fue del 6,54% (teórico del 6,72%). Después se enfriaron 540,0 g del prepolímero obtenido a una temperatura de 40 °C y se añadieron 191,41 g de una solución de KOH al 5,68% en agua desmineralizada con agitación vigorosa. Posteriormente, se añadieron 704,14 g de agua desmineralizada al matraz y la mezcla se agitó hasta que se obtuvo una dispersión homogénea. Después de ello, se añadieron 71,37 g de una solución de hidrazina al 15,5% junto con 34,0 g de agua. La polimerización por radicales se inició mediante la adición de 0,48 g de hidroperóxido de butilo terciario en agua desmineralizada, 0,011 g de EDTA de hierro (II) y una posterior adición de alimentación de 17,0 g de una solución al 1% de ácido isoascórbico en agua desmineralizada a lo largo de un periodo de 10 minutos. Finalmente, se añadieron 4,14 g de BYK®-346. Se utilizaron 200,0 g de esta dispersión para la etapa de polimerización por radicales siguiente. A esta cantidad se añadieron 153,3 g de agua desmineralizada, 58,76 g de metacrilato de metilo, 23,96 g de acrilato de n-butilo y 2,56 g de diacetona acrilamida y la mezcla se agitó durante una hora. Después de ello, se añadieron 0,26 g de hidroperóxido de butilo terciario y 0,008 g de EDTA de hierro (II). La polimerización por radicales de los monómeros (met)acrílicos se inició mediante una adición de alimentación de 6,82 g de una solución al 2% de ácido isoascórbico en agua desmineralizada a lo largo de un periodo de 10 minutos. Finalmente, se añadieron 2,86 g de dihidrazida de ácido adípico a la dispersión. El lote se filtró a través de una tela filtrante para eliminar cualquier coágulo que se haya formado durante la reacción. La dispersión híbrida de poliuretano-acrílico desprovista de amina resultante tenía un contenido de sólidos del 34,2% en peso, un pH de 7,8 y una viscosidad de 19 cps.

Tabla 1: formulaciones

| Ejemplo | Coalescente | BYK-346 | Aspecto de la película |
|---------|---------------------|---------|------------------------|
| Comp A | Nada | Nada | Bueno |
| Ej 1 | 10% de Dowanol DPM | 0,25% | Bueno |
| Comp B | 1% de Dowanol DPnB | 0,25% | Bueno |
| Ej 2 | 10% de Dowanol DPnB | 0,25% | Bueno |
| Ej 3 | 10% de Dowanol DPnB | 0,25% | Bueno |
| Ej 4 | 12% de Dowanol DPM | 0,50% | Bueno |
| Ej 5 | 10% de Dowanol DPM | 0,25% | Bueno |

5 Las formulaciones se prepararon mediante la adición lenta de los aditivos (mencionados en la tabla anterior) a la dispersión de poliuretano, con agitación.

Resistencia a las manchas

10 Los ejemplos, preparados y formulados tal como se ha descrito anteriormente, se aplicaron en estado fundido sobre una tabla de ensayo de Leneta utilizando una varilla de alambre con un espesor de película húmeda de 125 micrómetros. Las películas fundidas se dejaron secar a temperatura ambiente durante 1 hora, operación seguida de envejecimiento de los recubrimientos a 50 °C durante 16 horas. Los recubrimientos se dejaron enfriar a temperatura ambiente durante 1 hora.

15 Después se evaluó la resistencia a las manchas de las placas recubiertas frente a las manchas siguientes: agua, etanol (48%), detergente (Andy, solución al 50%), café, sartén caliente. En todos los casos, un punto (1 cm²) de la mancha respectiva se dispuso sobre el recubrimiento y se cubrió con un trozo de papel de filtro y un vidrio de reloj. En el caso del "ensayo de la sartén caliente", se dispuso un vaso de precipitados de vidrio pequeño lleno de agua hirviendo sobre agua fría sobre una tabla de ensayo. Todos los puntos mencionados se dejaron durante una hora; también se analizaron agua, etanol (48%) y detergente (50%) durante 16 horas. Después de estos periodos, el punto se limpió suavemente con un pañuelo y se evaluó la integridad de la película. Esta se calificó entre 0 y 5, siendo 0 = película totalmente destruida/fuertemente decolorada y 5 = película completamente intacta sin defectos/decoloración. Los resultados para los recubrimientos transparentes se muestran en las tablas 2A y 2B siguientes.

25

Tabla 2A: Propiedades

| Ej. | Dureza | Resistencias 1 h | | | | |
|-----|--------|------------------|------|------|-----|-----|
| | | W | E48% | A50% | C | SC |
| A | 36 | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 |
| 1 | 121 | 5 | 4 | 5 | 4 | 5 |
| B | 68 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 2 | 85 | 5 | 4-5 | 5 | 4-5 | 4 |
| 3 | 87 | 5 | 4 | 5 | 4-5 | 4-5 |
| 4 | 102 | 5 | 3-4 | 5 | 5 | 2 |
| 5 | 113 | 5 | 2 | 5 | 5 | 4-5 |

Tabla 2B: Propiedades (continuación)

| Ej. | Resistencias 16 h | | | | Puntuación total |
|-----|-------------------|------|------|-----|------------------|
| | W | E48% | A50% | C | |
| A | 0 | 0 | 1 | 1 | 6 |
| 1 | 5 | 0-1 | 4-5 | 2 | 35 |
| B | 2 | 0-1 | 3 | 1 | 15,5 |
| 2 | 5 | 4 | 5 | 3-4 | 40,5 |
| 3 | 5 | 5 | 5 | 2 | 40 |
| 4 | 5 | 3 | 4-5 | 5 | 38 |
| 5 | 5 | 1 | 4-5 | 4-5 | 36,5 |

Dureza = dureza König (segundos)

5

W = agua

E48% = etanol, solución al 48% en agua desmineralizada

10

A50% = Andy, solución al 50% en agua desmineralizada (detergente)

C = café

SC = sartén caliente

15

Puntuación total = suma de todas las puntuaciones individuales en resistencia a las manchas

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una dispersión acuosa reticulable por base de Schiff de un poliuretano A, comprendiendo el proceso las etapas siguientes:

5 (a) hacer reaccionar los componentes uno a cuatro (dos y cuatro cuando estén presentes) siguientes para formar un prepolímero ácido terminado en isocianato que comprende grupos funcionales aniónicos o potencialmente aniónicos en el mismo; en el que:

10 (1) el componente uno comprende del 10 al 80% en peso de al menos un poliisocianato que contiene opcionalmente al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico;

(2) el componente opcional dos comprende hasta el 15% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato que contiene al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico;

15 (3) el componente tres comprende del 15 al 85% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto del componente dos, si este está presente, y que tiene un peso molecular promedio en peso superior o igual a 500 daltons que opcionalmente contiene al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico; y

20 (4) el componente opcional cuatro comprende hasta el 20% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto del componente tres y del dos, si este está presente, y que tiene un peso molecular promedio en peso inferior a 500 daltons;

25 en el que si el componente dos no está presente, el componente uno o el tres comprende al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico;

30 en el que las cantidades de los componentes uno a cuatro se expresan como un porcentaje en peso calculado a partir de la cantidad total de los componentes anteriores (es decir, uno y tres y dos y/o cuatro opcionales cuando estén presentes), que representa el 100%; y en el que la mezcla utilizada en la etapa (a) está sustancialmente desprovista de aminas volátiles y N-alquilpirrolidinas;

35 (b) añadir a la mezcla de reacción de la etapa (a) un agente neutralizante de metal alcalino en una cantidad de 0,05 a 6 partes en peso sustancialmente para neutralizar el prepolímero terminado en isocianato obtenido en la etapa (a); en el que la cantidad (en partes en peso) del agente neutralizante de metal alcalino se calcula sobre la base del peso del metal alcalino en el agente neutralizante con respecto a la cantidad total de componentes uno a cuatro en la etapa (a), que es igual a 100 partes, y

40 (c) hacer reaccionar el prepolímero neutralizado de la etapa (b) con un compuesto de hidrógeno activo para extender la cadena del prepolímero para formar una dispersión acuosa de poliuretano A.

2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el poliuretano A es reticulable por base de Schiff en condiciones ambientales.

45 3. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el uno de los componentes uno, dos o tres comprende al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico.

4. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una relación en equivalentes de grupos amina con respecto a grupos carbonilo en la dispersión acuosa reticulable con base de Schiff es de 0,2 a 1,5.

50 5. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (a) comprende hacer reaccionar

(1) del 10 al 80% en peso de al menos un poliisocianato;

55 (2) del 1 al 15% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato que contiene al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico;

(3) del 15 al 85% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto de (2), y que tiene un peso molecular promedio en peso \geq 500 daltons y

60 (4) opcionalmente hasta 20% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto de (2) y (3) y que tiene un peso molecular promedio en peso $<$ 500 daltons;

para formar un prepolímero ácido terminado en isocianato que comprende grupos funcionales aniónicos o potencialmente aniónicos y que está sustancialmente desprovisto de aminas volátiles y N-alquilpirrolidinas.

65

6. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (b) tiene lugar durante o sustancialmente inmediatamente después de la etapa (a).
7. Una dispersión acuosa de un poliuretano A obtenido y/o que puede obtenerse mediante un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
8. Una composición de recubrimiento acuosa que comprende un poliuretano A obtenido y/o que puede obtenerse mediante un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-6 y un polímero de vinilo B.
9. Una composición de recubrimiento acuosa según la reivindicación 8, en la que el polímero de vinilo es reticulable por base de Schiff en condiciones ambientales.
10. Una composición de recubrimiento acuosa que comprende:
- (i) del 10 al 95% en peso de un poliuretano A obtenido por reacción de:
- (a) un prepolímero terminado en isocianato formado a partir de los componentes uno a cinco que comprende:
- (1) de 10 a 80 partes en peso de al menos un poliisocianato
- (2) de 1 a 15 partes en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato que contiene al menos un grupo dispersante aniónico o potencialmente aniónico
- (3) de 15 a 84 partes en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto de (2) de peso molecular promedio en peso ≥ 500 daltons
- (4) opcionalmente hasta 20 partes en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato distinto de (2) o (3) de peso molecular promedio en peso < 500 daltons
- (5) de 0,05 a 6 partes en peso de un agente neutralizante de metal alcalino (preferentemente cuyo catión actúa como contraión del grupo aniónico de (1), (2) o (3))
- en el que las cantidades de (1), (2), (3), (4) y (5) se calculan como partes en peso con respecto a la cantidad total de componentes (1) a (5), que representa 100 partes en peso,
- (b) un compuesto extensor de cadena de hidrógeno activo; y
- (ii) del 90 al 5% en peso de un polímero de vinilo B en el que las cantidades en % en peso de (i) y (ii) se calculan como un porcentaje de la cantidad total de (i) y (ii) y estos porcentajes suman el 100%;
- en el que el poliuretano A contiene grupos carbonilo que son reticulables por base de Schiff en condiciones ambientales y/o el polímero de vinilo B contiene grupos carbonilo que son reticulables por base de Schiff en condiciones ambientales, y
- estando la composición:
- sustancialmente desprovista de aminas volátiles y N-alquilpirrolidinonas (preferentemente desprovista de disolvente); y está neutralizada con un agente neutralizante de metal y la composición comprende un compuesto de poliamina y/o polihidrazida.
11. Una composición de recubrimiento acuosa según la reivindicación 10, en la que el componente (3) contiene grupos carbonilo reticulables por base de Schiff.
12. Un artículo y/o un sustrato recubierto con una composición según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11.
13. Un procedimiento para recubrir un artículo y/o un sustrato que comprende las etapas siguientes:
- (I) aplicar una composición de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 a un artículo y/o un sustrato, y
- (II) secar el recubrimiento sobre el mismo para obtener un artículo y/o un sustrato recubierto.