

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 559**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/63 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08F 283/00 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2016** **PCT/EP2016/080876**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017** **WO17102777**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2016** **E 16819036 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020** **EP 3390481**

54 Título: **Dispersión acuosa de polímero para masas autoadhesivas**

30 Prioridad:

15.12.2015 US 201562267294 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.03.2021

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

TONHAUSER, CHRISTINE;
ROSCHMANN, KONRAD;
WULFF, DIRK;
SANDERS, GEMMA;
SIMANCAS, KIMBERLY;
GEORGIEVA, KRISTINA;
LICHT, ULRIKE y
HARRER, HEINRICH

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 809 559 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

Dispersión acuosa de polímero para masas autoadhesivas

La presente invención se refiere al uso de dispersiones acuosas de polímero, para la fabricación de pegantes, en particular para masas autoadhesivas.

5 Antecedentes de la invención

Entre las materias primas más exitosas para pegantes, que reemplazan cada vez más a los pegantes en base a solventes orgánicos, se cuentan las dispersiones acuosas de polímero. A diferencia de los pegantes en base a solventes, las dispersiones acuosas de polímero permiten la preparación de composiciones de pegante, que exhiben sólo una pequeña fracción, o incluso no la exhiben, de solventes orgánicos. Las materias primas adhesivas útiles en este ámbito de aplicación son por ejemplo pegantes en base a poliácridatos y polímeros que contienen grupos uretano, en las que en el sentido de la presente invención se entiende por materia prima adhesiva, la dispersión acuosa de aglutinante.

Tales materias primas adhesivas contienen como aglutinante un componente polimérico, que después del secado es esencialmente responsable por las propiedades mecánicas y químicas del recubrimiento. Tales propiedades son una elevada resistencia al cizallamiento (cohesión), una elevada resistencia al pelado (adhesión), una buena estabilidad frente al calor y una buena adherencia inmediata, pero también resistencia frente a las sustancias químicas y la intemperie.

El documento WO 2008/049932 describe mezclas curables por radiación, que contienen compuestos no aromáticos de bajo peso molecular con insaturación etilénica, así como su uso como adhesivo.

El documento US 3705164 describe dispersiones acuosas de polímero que son obtenibles mediante polimerización por radicales, de monómeros de vinilo en presencia de agua en poliuretanos aniónicos dispersos de alto peso molecular, y su uso como material de recubrimiento.

El documento EP 0841357 describe dispersiones híbridas de poliuretano y su uso como materiales de recubrimiento y como pegante, en las que la dispersión es obtenible mediante polimerización en emulsión por radicales, de monómeros con insaturación olefínica, en presencia de por lo menos un poliuretano en una mezcla de agua y por lo menos un solvente orgánico miscible en agua.

El documento US 4918129 describe dispersiones acuosas de polímero, que pueden ser obtenidas mediante polimerización de monómeros con insaturación olefínica, en presencia de emulsificantes que exhiben grupos uretano, con estructura molecular ramificada, así como el uso de estas dispersiones para la fabricación de recubrimientos.

El documento WO 2012/084668 describe dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato, que son obtenibles mediante una polimerización por radicales en dos etapas de compuestos con insaturación etilénica, en presencia de por lo menos un poliuretano. Al respecto, en una primera etapa por lo menos un compuesto con insaturación etilénica, que exhibe una temperatura de transición vítrea de por lo menos 50 °C, es polimerizado al menos parcialmente por radicales en presencia de por lo menos un poliuretano, que está constituido exclusivamente por isocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos como componente constituyente que tiene grupos isocianato y exhibe un contenido de grupos ácidos neutralizados al menos parcialmente inferior a 500 mmol por kg de poliuretano, por lo menos un sistema iniciador rédox y por lo menos un compuesto de hierro. A continuación, en una segunda etapa es polimerizado por radicales por lo menos un compuesto con insaturación etilénica, el cual exhibe una temperatura de transición vítrea de hasta 20 °C. Al respecto, la relación en peso de poliuretano a la suma de los compuestos con insaturación etilénica de las primera y segunda etapas es de 50:50 a 10:90 y la temperatura durante la polimerización por radicales no es mayor que 85 °C.

Los adhesivos en base a dispersión conocidos a partir del estado de la técnica tienen algunas desventajas graves. Por ejemplo no se presentan una elevada resistencia al cizallamiento (cohesión) y estabilidad frente al calor, con simultánea buena fuerza de pelado (adhesión).

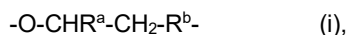
45 Sumario de la invención

Por ello, es objetivo de la presente invención suministrar novedosas dispersiones acuosas de polímero, que den como resultado pegantes con propiedades mejoradas, y mejoren en particular la resistencia al cizallamiento (cohesión), estabilidad frente al calor y fuerza de pelado (adhesión). En particular las dispersiones acuosas de polímero deberían exhibir un óptimo balance de adhesión-cohesión. Otras propiedades ventajosas son una buena estabilidad frente al agua, a las sustancias químicas y al clima, así como una buena capacidad de recubrimiento (aspecto uniforme en el recubrimiento) y un secado rápido.

Estos y otros objetivos son logrados mediante el uso descrito a continuación de dispersiones acuosas de polímero, para la fabricación de pegantes. Estas dispersiones acuosas de polímero son obtenibles mediante un procedimiento que comprende

A) preparación de una dispersión acuosa de al menos un poliuretano PU esencialmente no entrecruzado, en forma de partículas dispersas de poliuretano,

en la que el poliuretano PU es obtenible mediante una polimerización de compuestos PU-M que forman poliuretano, que contienen al menos un diol PU-M2, que exhibe al menos un grupo polialquilen C₂-C₁₄ éter, que exhibe al menos una unidad de repetición de la fórmula (i)



en la que

R^a representa hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂,

R^b representa un enlace o alqueno C₁-C₃,

en la que R^a no representa hidrógeno cuando R^b es un enlace, y en la que el PU no exhibe esencialmente enlaces dobles con insaturación etilénica y exhibe una fracción de gel de < 20 %;

B) Polimerización por radicales de una composición de monómeros PA-M de compuestos con insaturación etilénica polimerizables por radicales, que comprenden como componente principal al menos un compuesto monomérico con insaturación etilénica, que exhiben una solubilidad en agua de < 60 g/l a 20 °C y 100 kPa, en la que la composición de monómeros exhibe una temperatura teórica de transición vítrea de acuerdo con Fox de máximo 50 °C, en la dispersión acuosa del al menos un poliuretano PU, en la que la cantidad principal de la composición de monómeros PA-M es añadida en el curso de la polimerización a la dispersión acuosa de polímero del al menos un poliuretano PU.

En consecuencia, la presente invención se refiere al uso de tales dispersiones acuosas de polímero, para la fabricación de pegantes, preferiblemente como adhesivos para la fabricación de etiquetas adhesivas, cintas adhesivas, tiritas, vendas y láminas autoadhesivas.

Otro objetivo de la invención son artículos adhesivos, en los que por lo menos una parte de una superficie de un sustrato está recubierta con por lo menos una de las dispersiones acuosas de polímero descritas en esta memoria.

Las dispersiones acuosas de polímero usadas de acuerdo con la invención muestran de manera sorprendente propiedades sobresalientes respecto a la resistencia al cizallamiento, la estabilidad frente al calor y la fuerza de pelado. Además, el procedimiento de fabricación es adecuado para una fabricación particularmente económica de las dispersiones.

Descripción detallada de la invención

En el marco de la invención, el prefijo C_n-C_m indica el número de átomos de carbono que puede exhibir una molécula denominada con él o un radical denominado con él. Con ello, el número de átomos de carbono en C_n-C_m está en el intervalo de n a m.

En el marco de la invención el concepto "alquilo C₁-C₁₂" describe hidrocarburos saturados ramificados y no ramificados con 1 a 12 átomos de carbono como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, tert-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, neo-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecil y los isómeros estructurales de ellos.

En el marco de la invención el concepto "alquilen C₁-C₃" describe hidrocarburos saturados ramificados y no ramificados con 1 a 3 átomos de carbono como por ejemplo metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno. Son alquilenos C₁-C₃ preferidos metileno, etileno, n-propileno.

En el marco de la invención el concepto "ésteres de alquilo C₁-C₂₀" describe ésteres de hidrocarburos saturados no ramificados y ramificados con 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo ésteres de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, tert-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, neo-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-laurilo, n-miristilo, n-cetilo, n-estearilo, n-araquinilo y los isómeros estructurales de ellos.

En el marco de la invención el concepto "diisocianatos alifáticos saturados"

denomina compuestos de hidrocarburo saturados acíclicos y cíclicos, que portan dos grupos isocianato. En particular este concepto denomina diisocianatos alifáticos saturados acíclicos. En el marco de la invención el concepto "diisocianatos saturados alicíclicos" denomina compuestos de hidrocarburo saturados con al menos una, por ejemplo 1 o 2, unidades estructurales carbocíclicas, por ejemplo con 1 o 2 unidades de ciclohexano, que exhiben dos grupos isocianato. Lo correspondiente es válido para dioles y compuestos correspondientes.

En el marco de la invención el concepto "grupos polares" describe compuestos o grupos que son iónicos, ionizables o polares.

Son ejemplos de compuestos polares los ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ésteres de ácidos sulfónicos, ácidos fosfóricos, ésteres de ácidos fosfóricos así como las sales de ellos. Son ejemplos de grupos polares en particular grupos aniónicos como carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfonato, fosfato y los correspondientes grupos ácidos. Entre los grupos polares se cuentan también grupos alcoxi C₁-C₄ polietilenoxi.

- 5 En el marco de la invención el concepto "grupo reactivo frente a isocianato" describe un grupo que reacciona con grupos isocianato con formación de un enlace covalente. Son ejemplos de ello hidroxí, tiol, amina primaria y amina secundaria.

(Met)acrilato y así mismo las denominaciones ácido (met)acrílico y (met)acrilato comprenden tanto acrilato, ácido acrílico y acrilato como también metacrilato, ácido metacrílico y metacrilato.

- 10 Usualmente las propiedades físicas pueden ser determinadas como sigue:

- Tamaño de partícula de la dispersión mediante Dispersión Dinámica de Luz (DLS) o mediante radio hidrodinámico (HDC).
- Masa molar de los polímeros, en particular el promedio aritmético M_n de masa molar y el promedio ponderado M_w de masa molar, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) o por medio de espectrometría de masas.

- 15 En tanto no se mencione de otro modo, la masa molar indicada para los polímeros define en cada caso el promedio ponderado de masa molar.

- Temperatura (T_g) de transición vítrea mediante Calorimetría Dinámica Diferencial (DSC), preferiblemente de acuerdo con el instructivo ASTM D3418-03 con una tasa de calentamiento de 10° C/min.

- 20 Además, un cálculo de la temperatura de transición vítrea de acuerdo con procedimientos conocidos en base a valores tabulados para determinados monómeros, como por ejemplo según Fox, no necesariamente conduce a temperaturas de transición vítrea diferentes de los intervalos, por ejemplo cuando como monómeros se usan agentes de entrecruzamiento, cuya influencia sobre la temperatura de transición vítrea no puede ser obtenida por cálculo. Sin embargo para mezclas de monómeros sin agentes de entrecruzamiento, el cálculo de la temperatura de transición vítrea de acuerdo con Fox puede suministrar buenos valores aproximados.

- Temperatura (T_m) de fusión por medio de Calorimetría Dinámica Diferencial (DSC).
- La fracción de gel puede ser determinada por ejemplo mediante Fraccionamiento de Flujo de Campo (FFF), como se define en esta memoria. Así mismo, la fracción de gel puede ser determinada por medio de ultracentrifuga analítica (AUZ) como se describe en W. Mächtle, G. Ley y J. Streib en Prog. Coll. Pol. Sci. 2007, 99, 144-153, con THF como solvente.

En tanto no se indique de otro modo, los estándares y datos se refieren a procedimientos (de medición) en las correspondientes publicaciones ASTM e IUPAC al día del registro de la patente.

- 35 Las dispersiones acuosas de polímero de acuerdo con la invención son obtenibles mediante un procedimiento, que comprende

A) preparación de una dispersión acuosa de polímero de al menos un poliuretano PU en forma de partículas dispersas de poliuretano;

B) polimerización por radicales de una composición de monómeros PA-M en la dispersión acuosa de polímero del al menos un poliuretano PU.

- 40 El poliuretano PU no exhibe esencialmente ningún enlace con insaturación etilénica. "Esencialmente ningún" significa que el PU exhibe menos que 0,1 mol/kg, preferiblemente menos que 0,01 mol/kg de enlaces con insaturación etilénica. De modo particular preferiblemente, el PU no exhibe ningún enlace con insaturación etilénica.

- El poliuretano PU exhibe una fracción de gel de < 20 %, preferiblemente de < 10 %, medida con el procedimiento de Fraccionamiento de Flujo de Campo (FFF) definido en esta memoria. De modo particular preferiblemente el PU no exhibe ninguna fracción de gel. De modo alternativo al Fraccionamiento de Flujo de Campo (FFF), el contenido de gel puede ser determinado también mediante ultracentrifuga analítica (AUZ) como se describe en W. Mächtle, G. Ley y J. Streib en Prog. Coll. Pol. Sci. 2007, 99, 144-153, con THF como solvente.

Fraccionamiento de Flujo de Campo (FFF)

- 50 Para muestras cuya masa M_w molar no puede ser determinada por medio de GPC, debido a fracción significativa de gel (= solución de THF turbia), la determinación del contenido de gel así como el promedio de masa M_w molar ocurre mediante Fraccionamiento de Flujo de Campo FFF. Para la determinación del Fraccionamiento de Flujo de Campo FFF se separa la muestra coloidal (7 g/l en THF) por el flujo transversal en un canal estrecho de fraccionamiento según el radio hidrodinámico, en lo cual como agente de elución se usa comúnmente THF. El radio de todas las fracciones es leído a partir de la distribución de ángulo del detector de dispersión de luz de ángulo múltiple. La masa molar de

- 5 cada fracción resulta de la comparación del detector de índice de refracción y detector de dispersión de luz, en los que para la evaluación se usa la función $dn/dc = 0,08 \text{ cm}^3/\text{g}$. Para la determinación, se filtró previamente la fracción de sol sobre $0,2 \mu\text{m}$, para la fracción de gel sobre $5,0 \mu\text{m}$. La fracción faltante, es decir en el caso de una tasa de recuperación $< 100 \%$, podría haber sido retenida en el filtro previo (= cuerpos de gel $> 5 \mu\text{m}$) o escapar a través de la membrana de separación (= componentes de bajo peso molecular con $M_w < 5 \text{ kDa}$). Los valores de medición obtenidos para sol % o gel % son corregidos de manera correspondiente de acuerdo con su comportamiento en la preparación de la muestra y totalizan 100% . se calcula el promedio de masa $\bar{M}_w$ molar a partir de la fórmula $\bar{M}_w = \text{sol } \% \times M_w(\text{sol}) + \text{gel } \% \times M_w(\text{gel})$.
- 10 Se usan los siguientes ajustes: fracción de sol: flujo: $0,7 \text{ ml/min}$; flujo transversal: $3,0 \text{ const. } 5 \text{ min a } 0,1 \text{ ml/min}$ en 20 min ; foco: 133 . Fracción de gel: flujo: $0,7 \text{ ml/min}$; flujo transversal: $3,0 \text{ const. } 3 \text{ min a } 0,1 \text{ ml/min}$ en 15 min ; foco: 133 .
- Preferiblemente el poliuretano PU está esencialmente no entrecruzado. "Esencialmente no entrecruzado" significa que el PU exhibe un grado de entrecruzamiento menor que 5% , preferiblemente menor que 2% y de modo particular preferiblemente menor que 1% .
- 15 El grado de entrecruzamiento es calculado como el cociente entre el número molar de elementos constituyentes entrecruzados o que entrecruzan, y el número molar de la totalidad de elementos constituyentes presentes.
- De acuerdo con la invención, el poliuretano PU es obtenible mediante una polimerización de compuestos PU-M que forman poliuretano, que contienen al menos un diol PU-M2, que exhibe al menos un grupo poli-alquilen $\text{C}_2\text{-C}_{14}$ éter, el cual exhibe al menos una unidad de repetición de la fórmula (i)
- 20
$$-\text{O}-\text{CHR}^a-\text{CH}_2-\text{R}^b- \quad (i)$$
- en la que
- R^a representa hidrógeno o alquil $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, preferiblemente representa alquil $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, de modo particular preferiblemente representan alquil $\text{C}_1\text{-C}_4$, de modo muy particular preferiblemente representa metilo o etilo,
- 25 R^b representa un enlace o alquilen $\text{C}_1\text{-C}_3$,
- en la que R^a no representa hidrógeno cuando R^b es un enlace.
- En las respectivas unidades $-\text{O}-\text{CHR}^a-\text{CH}_2-\text{R}^b-$ de repetición de la fórmula (i), los radicales R^a y R^b pueden ser independientemente uno de otro iguales o diferentes, en los cuales en cada caso R^a no representa hidrógeno cuando R^b es un enlace.
- 30 El poliuretano PU es obtenible mediante una polimerización de compuestos que forman poliuretano, en los cuales se usa al menos un diol PU-M2, el cual exhibe al menos un grupo poli-alquilen $\text{C}_2\text{-C}_{14}$ éter, que exhibe unidades de repetición de la fórmula (i).
- El diol PU-M2 puede exhibir, adicionalmente a el al menos un grupo poli-alquilen $\text{C}_2\text{-C}_{14}$ -éter, otros grupos, por ejemplo grupos alquilo, alquilen, carbonato, éster y éter.
- 35 Preferiblemente el diol PU-M2 exhibe al menos 80% en peso, de modo particular preferiblemente al menos 90% en peso y de modo muy particular preferiblemente al menos 95% en peso, de grupos poli-alquilen $\text{C}_2\text{-C}_{14}$ éter, referido al peso total del diol.
- Preferiblemente en el diol PU-M2 al menos 50% , de modo particular preferiblemente al menos 70% y de modo muy particular preferiblemente al menos 90% de las unidades de repetición de los grupos poli-alquilen $\text{C}_2\text{-C}_{14}$ éter, son aquellas de la fórmula (i).
- 40 Por ejemplo el PU exhibe unidades, que son elegidas de entre polieterdioles, por ejemplo polipropilenglicol, co- y terpolímeros de polietilenglicol-polipropilenglicol, polibutilenglicol o politetrahidrofurano y sus copolímeros. La funcionalidad de los polieterdioles está preferiblemente en el intervalo de $1,5$ a $2,5$ y de modo particular preferiblemente en el intervalo de $1,8$ a $2,2$. En particular la funcionalidad es de 2 .
- 45 Preferiblemente el diol PU-M2 exhibe una masa molar en el intervalo de 1.000 a 10.000 g/mol , de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1.500 a 5.000 g/mol .
- Aparte de ello, pueden usarse todos los monómeros comunes que forman poliuretano.
- Como componentes de isocianato entran en consideración los di- y poliisocianatos usados comúnmente en la química de los poliuretanos, por ejemplo di- y poliisocianatos obtenibles comercialmente con 4 a 30 átomos de C como por ejemplo compuestos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos de diisocianato y de poliisocianato obtenibles comercialmente.
- 50 Son ejemplos de diisocianatos comunes los diisocianatos alifáticos como tetrametilendiisocianato,

- pentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (1,6-diisocianatohexano, HDI), octametilendiisocianato, decametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, ésteres del diisocianato de lisina, trimetilhexandiisocianato o tetrametilhexandiisocianato, diisocianatos cicloalifáticos como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, isómeros trans/trans, -cis/cis y -cis/trans del 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano (H₁₂MDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4- o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano o diisocianatos aromáticos como toluendiisocianato (TDI), metilendifenilisocianato (MDI) o tetrametilxilendiisocianato (TMXDI) así como policarbodiimidas terminadas en NCO, por ejemplo policarbodiimidas terminadas en NCO en base a TMXDI.
- Como poliisocianatos entran en consideración también poliisocianatos que exhiben grupos isocianurato, uretdionadiisocianatos, poliisocianatos que exhiben grupos biuret, poliisocianatos que exhiben grupos uretano o -alofanato, poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona, poliisocianatos modificados con uretonimina de alquilen C₄-C₂₀ diisocianatos rectilíneos o ramificados o diisocianatos cicloalifáticos con en total 6 a 20 átomos de C o sus mezclas. Se prefieren
- poliisocianatos que exhiben grupos isocianurato de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, en particular los correspondientes isocianatos-isocianuratos alifáticos y/o cicloalifáticos, por ejemplo a base de hexametilendiisocianato y isoforondiisocianato;
 - uretdionadiisocianatos con grupos isocianato enlazados de modo alifático y/o cicloalifático, preferiblemente enlazados de modo alifático y/o ciclo alifático y en particular en base a hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato;
 - poliisocianatos que exhiben grupos biuret con grupos isocianato enlazados de modo cicloalifático o alifático, preferiblemente enlazados de modo cicloalifático o alifático, en particular tris(6-isocianatohexil)biuret o sus mezclas con sus homólogos superiores.
 - Poliisocianatos que exhiben grupos uretano- y/o alofanato con grupos isocianato enlazados de modo alifático o cicloalifático, preferiblemente enlazados de modo alifático o cicloalifático, como pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de exceso de cantidades de hexametilendiisocianato o de isoforondiisocianato con alcoholes polivalentes como por ejemplo trimetilolpropano, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, glicerina, 1,2-dihidroxiopropano o sus mezclas.
 - Poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona, preferiblemente derivados de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato;
 - poliisocianatos modificados con uretonimina.

Los di- y poliisocianatos preferidos son elegidos de entre diisocianatos, por ejemplo compuestos de diisocianato aromáticos y alifáticos con 4 a 70 átomos de C, preferiblemente

- diisocianatos aromáticos, por ejemplo metilendi(fenilisocianato) (MDI), tolueno-2,4-diisocianato, tetrametilxilendiisocianato;
 - diisocianatos alifáticos acíclicos saturados e insaturados, por ejemplo tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (1,6-diisocianatohexano), octametilendiisocianato, decametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, ésteres del diisocianato de lisina, trimetilhexandiisocianato o tetrametilhexandiisocianato, diisocianatos cicloalifáticos como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, isómeros trans/trans, -cis/cis y -cis/trans del 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforondiisocianato), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 2,4- y 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano;
 - diisocianatos alifáticos cíclicos saturados e insaturados, por ejemplo, 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, isómeros trans/trans, -cis/cis y -cis/trans del 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforondiisocianato), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, 1,3- y 1,4-Bis(isocianatometil)ciclohexano, 2,4- y 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano
 - policarbodiimidas terminadas en NCO, por ejemplo policarbodiimidas terminadas en NCO en base a TMXDI, por ejemplo dímero, trímero o tetrámero de TMXDI;
- así como de entre compuestos que exhiben más de 2 grupos isocianato, por ejemplo 3, 4, 5 o más grupos isocianato, preferiblemente compuestos de poliisocianato aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos con 4 a 70 átomos de C.

De modo particular se prefieren diisocianatos, que son elegidos preferiblemente de entre tolueno-2,4-diisocianato (TDI), 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), tetrametilxilendiisocianato (TMXDI), hexametilendiisocianato (HDI), bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI) y mezclas de ellos.

- Pueden usarse también mezclas de los mencionados diisocianatos.

Frecuentemente, el poliuretano PU es obtenible mediante una polimerización de compuestos PU-M que forman poliuretano, que comprenden:

a) al menos un componente PU-M1 de isocianato, que comprende al menos un compuesto PU-M1a de diisocianato y

b) al menos un componente de di- o poliol, que comprende al menos un diol PU-M2, como se define en esta memoria.

5 En particular el poliuretano PU es obtenible mediante una polimerización de compuestos PU-M que forman poliuretano, que comprenden:

a) al menos un componente PU-M1 de isocianato, que comprende:

a1) al menos un compuesto PU-M1a de diisocianato y

10 a2) dado el caso al menos un compuesto PU-M1b de isocianato diferente de PU-M1a, que exhibe más de 2 grupos isocianato por molécula,

b) al menos un componente de di- o poliol, que comprende :

b1) al menos un diol PU-M2, que exhibe al menos un grupo poli-alquilen C₂-C₁₄ éter, el cual exhibe al menos una unidad de repetición de la fórmula (i)

15
$$\text{-O-CHR}^a\text{-CH}_2\text{-R}^b\text{-} \quad (i)$$

en la que

R^a representa hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄, de modo particular preferiblemente representa metilo o etilo,

20 R^b representa un enlace o alquilen C₁-C₃,

en la que R^a no representa hidrógeno cuando R^b es un enlace,

b2) dado el caso uno o varios componentes PU-M3 de diol- o poliol diferentes de PU-M2, que son elegidos de entre

- compuestos PU-M3a de diol- y poliol poliméricos y oligoméricos saturados alifáticos y

25 - compuestos PU-M3b de diol de bajo peso molecular, alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos con una masa molar menor que 400 g/mol,

c) dado el caso al menos un componente PU-M4, que exhibe al menos un grupo polar o convertible en polar y al menos un grupo reactivo frente a isocianato,

d) dado el caso uno o varios componentes PU-M5, diferentes de los componentes a) a c).

30 El compuesto PU-M1a es elegido de entre compuestos que exhiben 2 grupos isocianato, por ejemplo compuestos aromáticos y alifáticos de diisocianato con 4 a 70 átomos de C.

Preferiblemente el compuesto PU-M1a es elegido de entre

- diisocianatos aromáticos, por ejemplo metilendi(fenilisocianato) (MDI), tolueno-2,4-diisocianato, tetrametilxililendiisocianato;

35 - diisocianatos alifáticos acíclicos saturados e insaturados, por ejemplo tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (1,6-diisocianatohexano), octametilendiisocianato, decametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, ésteres del diisocianato de lisina, trimetilhexandiisocianato o tetrametilhexandiisocianato, diisocianatos cicloalifáticos como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, isómeros trans/trans, -cis/cis y -cis/trans del 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforondiisocianato), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 2,4- y 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano;

40 - diisocianatos alifáticos cíclicos saturados e insaturados, por ejemplo, 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, isómeros trans/trans, -cis/cis y -cis/trans del 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforondiisocianato), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 2,4- y 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano.

De modo particular preferiblemente el compuesto PU-M1a es elegido de entre tolueno-2,4-diisocianato (TDI), 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), hexametilendiisocianato (HDI), bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI) y mezclas de ellos.

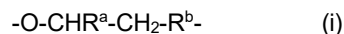
El compuesto PU-M1b es elegido de entre compuestos que exhiben más de 2 grupos isocianato, por ejemplo 3, 4, 5 o más grupos isocianato, por ejemplo compuestos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos de poliisocianato con 4 a 70 átomos de C. Como compuestos de poliisocianato entran en consideración por ejemplo poliisocianatos que exhiben grupos isocianurato, uretdionadiisocianatos, poliisocianatos que exhiben grupos biuret, poliisocianatos que exhiben grupos uretano o alofanato, poliisocianatos que exhiben grupos oxadiazintrona, poliisocianatos modificados con uretonimina de alquilen C₄-C₇₀-diisocianatos rectilíneos o ramificados o diisocianatos cicloalifáticos con en total 6 a 20 átomos de C y sus mezclas.

Preferiblemente el compuesto PU-M1b es elegido de entre compuestos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos de tri-, tetra-, penta-, o poliisocianato con 4 a 30 átomos de C.

- 10 Preferiblemente el componente PU-M1 de isocianato contiene al menos 70 % en peso, de modo particular preferiblemente al menos 80 % en peso y en particular al menos 90 % en peso de compuestos PU-M1a, referido a la masa total de los compuestos PU-M1.

En una forma de realización, el componente PU-M1 de isocianato contiene exclusivamente compuestos PU-M1a.

- 15 El diol PU-M2 es elegido de entre dioles, que exhiben al menos un grupo poli-alquilen C₂-C₁₄ éter, el cual exhibe al menos una unidad de la fórmula (i)



en la que

- 20 R^a representa hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente representa alquilo C₁-C₁₂, de modo particular preferiblemente representa alquilo C₁-C₄, de modo muy particular preferiblemente representa metilo o etilo,

R^b representa un enlace o alquilen C₁-C₃,

en la que R^a no representa hidrógeno cuando R^b es un enlace.

- 25 Son dioles PU-M2 posibles de la fórmula (i) por ejemplo óxido de polipropileno, óxido de polibutileno, politetrahidrofurano, y sus copolímeros, así como copolímeros que contienen unidades de repetición de óxido de polipropileno, óxido de polibutileno o politetrahidrofurano.

Para el experto es evidente que los dioles PU-M2 no comprenden polietilenglicol puro (es decir R^a = hidrógeno y R^b = un enlace).

Al respecto, los radicales R^a y R^b puede ser, independientemente uno de otro, iguales o diferentes.

- 30 Preferiblemente en el diol PU-M2 en las unidades de repetición de la fórmula (i), R^a representa independientemente uno de otro, alquilo C₁-C₁₂, de modo particular preferiblemente representa alquilo C₁-C₄, de modo muy particular preferiblemente representa metilo o etilo.

Preferiblemente en el diol PU-M2 en las unidades de repetición de la fórmula (i), R^b representa, independientemente uno de otro, un enlace o presenta alquilen C₁-C₃.

- 35 En una forma de realización preferida especialmente, R^a no representan hidrógeno.

El diol PU-M2 puede exhibir, adicionalmente a el al menos un grupo poli-alquilen C₂-C₁₄-éter, otros grupos, por ejemplo grupos alquilo, alquilen, carbonato, éster y éter.

Por ejemplo el diol PU-M2 exhibe al menos una unidad de la fórmula (ii)

- 40
$$\text{-R}^c\text{-O-CHR}^d\text{-CH}_2\text{-R}^e\text{-R}^f\text{-} \quad (ii)$$

en la que

R^c representa un enlace o representa -C(=O)-, o -O-C(=O)-,

- 45 R^d representa hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente representa alquilo C₁-C₁₂, de modo particular preferiblemente representa alquilo C₁-C₄,

R^e representa un enlace o representa alquilen C₁-C₁₁, en particular representa un enlace o representa alquilen C₁-C₃,

R^f representa un enlace o representa -C(=O)-, -O-C(=O)- o -C(=O)-O-,

con la condición de que ninguno de R^c y R^f representa un enlace.

Preferiblemente el diol PU-M2 exhibe al menos 80 % en peso, de modo particular preferiblemente al menos 90 % en peso y de modo muy particular preferiblemente al menos 95 % en peso de grupos poli-alquilen C₂-C₁₄ éter, referido al peso total de diol.

5 Preferiblemente en el diol PU-M2 al menos 50 %, de modo particular preferiblemente al menos 70 % y de modo muy particular preferiblemente al menos 90 % de los grupos poli-alquilen C₂-C₁₄ éter son aquellos de la fórmula (i).

Preferiblemente el diol PU-M2 es elegido de entre polieterdioles, por ejemplo que son obtenibles mediante polimerización de óxido de propileno y/u óxido de butileno, dado el caso con otros monómeros como por ejemplo óxido de etileno, tetrahidrofurano, o epiclorhidrina, por ejemplo en presencia de BF₃ o mediante adición de estos compuestos dado el caso en mezcla o sucesivamente, a componentes iniciadores con átomos reactivos de hidrógeno, como alcoholes o aminas, agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxidifenil)-propano y anilina.

10 Se prefieren polipropilenglicol y co- y terpolímeros de polietilenglicol-polipropilenglicol, polibutilenglicol, politetrahidrofurano y sus copolímeros.

En una forma preferida de realización, el diol PU-M2 es elegido de entre polieterdioles de la fórmula (iii),

15
$$\text{H}-(\text{O}-\text{CHR}^a-\text{CH}_2-\text{R}^b)_n-\text{OH} \quad (\text{iii})$$

en la que

R^a y R^b son como se ha definido en esta memoria y

20 n representa un número natural en el intervalo de 5 a 500, y preferiblemente en el intervalo de 10 a 300, de modo particular preferiblemente de 15 a 200.

Son dioles PU-M2 posibles de la fórmula (iii) entonces por ejemplo óxido de polipropileno, óxido de polipropileno-co-óxido de polietileno, óxido de polibutileno y politetrahidrofurano.

25 En una forma de realización, en los dioles de la fórmula (iii) R^a representa alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente representa alquilo C₁-C₄, en particular representa metilo o etilo. Preferiblemente el diol PU-M2 es entonces polipropilenglicol o polibutilenglicol.

Preferiblemente el diol PU-M2 exhibe una masa molar en el intervalo de 1.000 a 10.000 g/mol, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1.500 a 5.000 g/mol.

El componente PU-M3 es elegido de entre compuestos de diol o de poliol diferentes de los compuestos PU-M2. Estos son elegidos de entre PU-M3a y PU-M3b.

30 Los compuestos PU-M3a son elegidos de entre compuestos alifáticos saturados oligoméricos y poliméricos de diol y de poliol diferentes de los compuestos PU-M2. Son compuestos adecuados por ejemplo polieterdioles, por ejemplo óxido de polietileno, polieterpolioles, por ejemplo óxidos de polietileno ramificado, poliesterdioles, poliesterpolioles, policarbonatodioles y policarbonatopolioles.

35 El compuesto PU-M3a es elegido preferiblemente de entre compuestos de diol y compuestos de poliol diferentes de los compuestos PU-M2, preferiblemente con un promedio ponderado de masa molar en el intervalo de 100 a 20.000 g/mol, en particular en el intervalo de 400 a 15.000 g/mol.

40 Los polieterdioles y polieterpolioles son componentes comunes. Son obtenibles en particular mediante polimerización de óxido de etileno, óxido de estireno o epiclorhidrina consigo mismos, por ejemplo en presencia de BF₃ o mediante adición de estos compuestos, dado el caso en mezcla o sucesivamente, a componentes iniciadores con átomo reactivos de hidrógeno, como alcoholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxidifenil)-propano o anilina. De modo particular se prefieren polietilenglicol y otros polieterdioles o polieterpolioles, diferentes de los compuestos M2, con un peso molecular de 500 a 5.000 g/mol, y sobre todo 1.000 a 4.500 g/mol. De modo muy particular se prefiere polietilenglicol.

45 Los poliesterdioles y poliesterpolioles son componentes usuales, que son conocidos por ejemplo a partir de Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, pp. 62 a 65. Preferiblemente se usan poliesterpolioles que son obtenidos mediante reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, para la preparación de los poliesterpolioles pueden usarse también los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes pequeños o sus mezclas.

50 Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y dado el caso sustituidos, por ejemplo por átomos de halógeno, y/o insaturados. como ejemplos de ellos se mencionan: ácido oxálico, ácido malónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, anhídrido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido

tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, ácidos grasos diméricos. Se prefieren ácidos dicarboxílicos de la fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, en la que y es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20, por ejemplo ácido succínico, ácido adipico, ácido dodecanodicarboxílico y ácido sebácico.

Como alcoholes polivalentes entran en consideración por ejemplo etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butin-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexano como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren neopentilglicol así como alcoholes de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, en la que x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20. Son ejemplos de ellos etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. Además, entran en consideración también policarbonato-dioles, como pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes constituyentes para los poliesterpolioles.

Son adecuados también poliesterdioles en base a lactona, en los se trata de homopolimerizados o copolimerizados mixtos de lactonas, preferiblemente se trata de productos de adición de lactona que exhiben grupos hidroxilo terminales, a moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Como lactonas entran en consideración preferiblemente aquellas que se derivan de ácidos hidroxicarboxílicos de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, en la que z es un número de 1 a 20, preferiblemente un número impar de 3 a 19, por ejemplo ϵ -caprolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona, valerolactona y metil- ϵ -caprolactona así como sus mezclas. Son componentes iniciadores adecuados por ejemplo los alcoholes divalentes de bajo peso molecular, mencionados previamente como componentes constituyentes para los poliesterpolioles. Se prefieren particularmente los correspondientes polimerizados de la ϵ -caprolactona. También pueden usarse poliesterdioles o polieterdioles pequeños, como iniciadores para la preparación de los polimerizados de lactona. En lugar de los polimerizados de lactonas pueden usarse también los correspondientes policondensados, químicamente equivalentes, de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas. Aparte de ello, como monómeros entran en consideración también polieterdioles. Son obtenibles en particular mediante polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina.

Preferiblemente el componente PU-M3a es elegido de entre polieterdioles y -polioles alifáticos y poliester dioles y -polioles alifáticos, en particular entre polieterdioles alifáticos elegidos de entre óxido de polietileno, politetrahidrofurano, y copolímeros de ellos, y poliester-dioles y -polioles alifáticos, que están constituidos por al menos un ácido alcano C_3 - C_{12} -dicarboxílico y al menos un alcano C_3 - C_{10} -diol.

Los compuestos PU-M3b son elegidos de entre compuestos PU-M3b de diol alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos de bajo peso molecular, con una masa molar menor que 400 g/mol.

Preferiblemente los compuestos PU-M3b son elegidos de entre

- compuestos de diol alifáticos no ramificados y ramificados con 2 a 20 átomos de C, por ejemplo etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,1-dimetiletano-1,2-diol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, neopentilglicoléster de ácido hidroxipiválico, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,4-dietiloctano-1,3-diol, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol,
- compuestos de diol cíclicos alifáticos con 3 a 14 átomos de C, por ejemplo tetrametilciclobutanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, ciclooctanodiol, norbornanodiol, pinanodiol, decalenodiol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, bis-(4-hidroxiciclohexan)isopropilideno,
- compuestos de diol aromáticos con 6 a 14 átomos de C, por ejemplo hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol B, bisfenol S.

Además, entran en consideración como componente A3b los dioles alifáticos y cicloalifáticos mencionados en relación con el componente de poliéster.

Se prefieren dioles no ramificados con 2 a 12 átomos de C y un número par de átomos de C así como 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y neopentilglicol.

En particular se prefieren 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y neopentilglicol.

El compuesto PU-M4 es elegido de entre compuestos que exhiben al menos un grupo polar y al menos un grupo reactivo frente a isocianato.

Tales compuestos son representados por ejemplo por la fórmula general



en la que

RG es por lo menos un grupo reactivo frente a isocianato,

R* es un radical alifático, cicloalifático o aromático que contiene 1 a 20 átomos de carbono, y

PG es por lo menos un grupo polar.

5 Son ejemplos de RG hidroxil, tiol, amina primaria y amina secundaria. Preferiblemente RG representa hidroxil y amina primaria, de modo particular preferiblemente representa hidroxil.

Son ejemplos de R* hidrocarburos alifáticos y cíclicos, saturados e insaturados con 1 a 20 átomos de C y radicales no sustituidos y sustituidos con 6 a 20 átomos de C, preferiblemente hidrocarburos alifáticos y cíclicos, saturados e insaturados con 1 a 12 átomos de C.

10 Son ejemplos de PG grupos ácidos en la forma de ácido o de sal, por ejemplo ácidos carboxílicos, ácido sulfúrico, semiésteres de ácido sulfúrico, ácidos fosfóricos, ácidos sulfónicos, semiésteres de ácido fosfórico, ácidos fosfónicos, así como las sales de ellos.

15 Los grupos ácidos pueden estar presentes en su forma aniónica y exhiben entonces un ion contrario. Son ejemplos de iones contrarios los iones alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ o Ba²⁺. Además, como ion contrario pueden estar presentes iones amonio o iones amonio cuaternario derivados de amoníaco o aminas, en particular aminas terciarias, como por ejemplo amonio, metilamonio, dimetilamonio, trimetilamonio, etilamonio, dietilamonio, trietilamonio, tributilamonio, di-iso-propil-etilamonio, bencildimetilamonio, monoetanolamonio, dietanolamonio, trietanolamonio, hidroxietil-dimetilamonio, hidroxietildietilamonio, monopropanolamonio, dipropanolamonio, tripropanolamonio, piperidinium, piperazinio, N,N'-dimetilpiperazinio, morfolinio, piridinio, tetrametilamonio, trietilmetilamonio, 2--hidroxietil-trimetil-amonio, bis-(2-hidroxietil)-dimetilamonio o tris-(2-hidroxietil)-metilamonio.

20 Otros ejemplos de grupos PG polares son grupos óxido de polialquileno C₂-C₃, por ejemplo grupos óxido de polietileno, grupos poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) y grupos óxido de polipropileno. Estos están preferiblemente cerrados de modo simple con grupos terminales. Como grupos terminales entran en consideración por ejemplo alquilo C₁-C₁₀, preferiblemente alquilo C₁-C₄ o los correspondientes metoxialquilo. Son ejemplos de compuestos RG-R*-PG, en los cuales PG representa un grupo óxido de polialquileno C₂-C₃ cerrado con grupo terminal, metoxi(polietilenglicol), etoxi(polietilenglicol) y butoxi(polietilenglicol), en particular aquellos con un peso molecular en el intervalo de 200 a 3.000 g/mol (promedio aritmético). Otros ejemplos son los compuestos de dihidroxil como MPEG-monoéter en base a trimetilolpropano, por ejemplo el Ymer^{MR} N120 de la compañía Perstorp, o poliéter-1,3-dioles etoxilados, por ejemplo el Tegomer® D3403 de la compañía Evonik Industries.

30 Se prefieren los compuestos PU-M4 elegidos de entre ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos y ácidos aminosulfónicos, en particular de entre aquellos con 3 a 10 átomos de C, y sus sales. De modo particular se prefieren los compuestos PU-M4 elegidos de entre ácidos dihidroxicarboxílicos, ácidos diaminocarboxílicos y ácidos diaminosulfónicos y sus sales.

35 Son ejemplos de ácidos dihidroxicarboxílicos alifáticos ácido 2,3-dihidroxiopropanoico, ácido 2,2-dimetilolpropiónico, ácido 2,2-dimetilol butírico y ácido 2,2-dimetilolpentanoico, sus isómeros estructurales y las sales de ellos. Son ejemplos de ácidos diaminocarboxílicos alifáticos el ácido 2-aminoetil-2-aminoetanocarboxílico, sus isómeros estructurales y las sales de ellos. Son ejemplos de ácidos diaminosulfónicos alifáticos ácido 2-aminoetil-2-aminoetanosulfónico, sus isómeros estructurales y las sales de ellos.

40 De modo particular preferiblemente el compuesto PU-M4 es elegido de entre ácido dimetilolpropiónico, ácido 2,2-dimetilolbutírico, ácido 2-aminoetil-2-aminoetanosulfónico, ácido 2-aminoetil-2-aminoetanocarboxílico y las sales de ellos.

En cada caso se prefieren las sales alcalinas, por ejemplo las sales de sodio y potasio, las sales de amonio y las sales de trietilamonio.

45 El compuesto PU-M5 es elegido de entre compuestos diferentes de los compuestos PU-M1, PU-M2, PU-M3, y PU-M4.

Preferiblemente el compuesto PU-M5 es elegido de entre compuestos que exhiben al menos un grupo reactivo frente a isocianato y son diferentes de los compuestos PU-M2, PU-M3, y PU-M4.

Son compuestos PU-M5 posibles las diaminas, por ejemplo hidrazina y diaminas como por ejemplo etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina e isofocondiamina.

50 Usualmente los compuestos PU-M que forman poliuretano comprenden, referido al peso total de los compuestos PU-M, 5 a 40 % en peso, preferiblemente 10 a 25 % en peso, de al menos un componente PU-M1 de isocianato.

Usualmente, los compuestos PU-M que forman poliuretano comprenden, referido a la masa total de los compuestos PU-M2, PU-M3, PU-M4 y PU-M5, 45 a 100 % en peso, preferiblemente 70 a 99,5 % en peso, de modo muy particular

preferiblemente 78 a 98 % en peso de al menos un componente PU-M2 de diol.

Usualmente, los compuestos PU-M que forman poliuretano comprenden, referido a la masa total de los compuestos PU-M2, PU-M3, PU-M4 y PU-M5, 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 15 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 0 a 10 % en peso, de al menos un componente PU-M3 de diol- o poliol.

- 5 Usualmente, los compuestos PU-M que forman poliuretano comprenden, referido a la masa total de los compuestos PU-M2, PU-M3, PU-M4 y PU-M5, 0 a 15 % en peso, preferiblemente 0,5 a 10 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 2 a 10 % en peso, de al menos un componente PU-M4,

- 10 Usualmente, los compuestos PU-M que forman poliuretano comprenden, referido a la masa total de los compuestos PU-M2, PU-M3, PU-M4 y PU-M5, 0 a 10 % en peso, preferiblemente 0 a 5 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 0 a 2 % en peso de compuestos PU-M5 diferentes de los componentes PU-M1, PU-M2, PU-M3, PU-M4.

Preferiblemente los compuestos PU-M que forman poliuretano comprenden:

- a) 5 a 40 % en peso, preferiblemente 10 a 25 % en peso de al menos un componente PU-M1 de isocianato, referido a la masa total de los compuestos PU-M,
- 15 b1) 45 a 100 % en peso, preferiblemente 70 a 99,5 % en peso referido a la masa total de los compuestos PU-M2, PU-M3, PU-M4 y PU-M5, de al menos un componente PU-M2 de diol,
- b2) 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 15 % en peso referido a la masa total de los compuestos PU-M2, PU-M3, PU-M4 y PU-M5, de al menos un componente PU-M3 de diol o de poliol,
- 20 c) 0 a 15 % en peso, preferiblemente 0,5 a 10 % en peso, referido a la masa total de los compuestos PU-M2, PU-M3, PU-M4, PU-M5, de al menos un componente PU-M4,
- d) 0 a 10 % en peso, preferiblemente 0 a 5 % en peso, referido a la suma de los compuestos PU-M2, PU-M3, PU-M4, PU-M5, de compuestos PU-M5 diferentes de los componentes a) a c).

- 25 El poliuretano PU exhibe preferiblemente menos que 2 % en peso, referido al peso total del poliuretano, y preferiblemente menos que 1 % en peso y de modo particular preferiblemente menos que 0,5 % en peso de grupos urea.

El poliuretano PU exhibe preferiblemente menos que 0,1 mol/kg, preferiblemente menos que 0,05 mol/kg de enlaces con insaturación etilénica.

- 30 El poliuretano PU exhibe preferiblemente un promedio ponderado (M_w) de masa molar en el intervalo de 10.000 a 500.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 15.000 a 100.000 g/mol. La masa molar es determinada usualmente mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

El poliuretano PU está presente en forma de partículas dispersas de poliuretano. Estas tienen usualmente un promedio volumétrico de diámetro de 30 a 500 nm, preferiblemente de 50 a 150 nm. El promedio volumétrico de diámetro es determinado usualmente mediante transparencia (LD%) y radio hidrodinámico (HDC).

- 35 La composición de monómeros PA-M comprende compuestos con insaturación etilénica, polimerizables por radicales, por ejemplo compuestos que exhiben exactamente un enlace C-C doble con insaturación etilénica o exactamente 2 enlaces C-C dobles conjugados, con insaturación etilénica. Los compuestos posibles son elegidos de entre alquil C_{1-20} acrilatos, alquil C_{1-20} metacrilatos, vinilésteres de ácidos carboxílicos C_{1-20} , compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilos con insaturación etilénica, halogenuros de vinilo, vinilésteres de alcoholes C_{1-10} , alquenos C_{2-8} alifáticos con 1 o 2 enlaces dobles, o mezclas de estos monómeros.

- 40 La composición de monómeros PA-M exhibe una temperatura teórica de transición vítrea de acuerdo con Fox de máximo +50° C, preferiblemente de máximo +30° C. Preferiblemente, la composición de monómeros PA-M exhibe una temperatura teórica de transición vítrea de acuerdo con Fox de al menos -80° C, preferiblemente de al menos -50° C.

La temperatura teórica de transición vítrea de acuerdo con Fox es calculada según la ecuación de Fox, como sigue:

$$1/T_g = x_A/T_{gA} + x_B/T_{gB} + x_C/T_{gC} + \dots$$

- 45 T_g: temperatura calculada de transición vítrea del copolímero

T_{gA}: temperatura de transición vítrea del homopolímero del monómero A

T_{gB}, T_{gC}: T_g correspondiente para el monómero B, C, etc.

x_A: fracción de masa del monómero A, (masa del monómero A)/(masa total del copolímero),

xB, xC corresponde a los monómeros B, C etc.

La composición de monómeros PA-M contiene como componente principal al menos un compuesto con insaturación etilénica polimerizable por radicales, que exhibe una solubilidad en agua de < 60° C g/l a 20° C y 100 kPa. Preferiblemente este al menos un compuesto exhibe exactamente un enlace C-C doble con insaturación etilénica o exactamente 2 enlaces dobles C-C conjugados, con insaturación etilénica. Los compuestos posibles son elegidos de entre alquil C₁-C₂₀ acrilatos, metacrilatos C₁-C₂₀ alquil, vinilésteres de ácidos carboxílicos C₁-C₂₀, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo, viniléteres de alcoholes C₁-C₁₀, alquenos C₂-C₈ alifáticos con 1 o 2 enlaces dobles, o mezclas de estos monómeros.

Los alquil C₁-C₂₀ acrilatos y alquil C₁-C₂₀ metacrilatos son por ejemplo alquilésteres de ácido (met)acrílico con un radical alquilo C₁-C₁₀, como metilmetacrilato, metilacrilato, n-butilacrilato, etilacrilato y 2-etilhexilacrilato y en particular también mezclas de los alquilésteres de ácido (met)acrílico.

Los vinilésteres de ácidos carboxílicos C₁-C₂₀ son por ejemplo vinillaurato, vinilestearato, vinilpropionato, vinilésteres de ácido versático y vinilacetato.

Son compuestos vinilaromáticos por ejemplo viniltolueno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno.

Los halogenuros de vinilo son por ejemplo compuestos con insaturación etilénica sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

Los viniléteres son por ejemplo vinilmetiléter, vinilisobutiléter y preferiblemente viniléteres de alcoholes C₁-C₄.

Los alquenos C₂-C₈ alifáticos con 1 o 2 enlaces dobles son por ejemplo butadieno, isopreno y cloropreno, etileno y propileno.

Preferiblemente la composición de monómeros PA-M contiene los siguientes componentes:

a) 30 a 100 % en peso, referido a la masa total la composición de monómeros PA-M, de al menos un monómero PA-M1;

b) 0 a 70 % en peso, referido a la masa total de la composición de monómeros PA-M, de al menos un monómero PA-M2, que es elegido de entre compuestos vinilaromáticos, vinilésteres de ácidos carboxílicos C₁-C₁₂ saturados, ramificados y no ramificados y alquenos C₄-C₈ con dos insaturaciones, ramificados y no ramificados

c) 0 a 20 % en peso, referido a la masa total de la composición de monómeros PA-M, de al menos un monómero PA-M3 polimerizable por radicales, con insaturación etilénica, diferente de PA-M1 y PA-M2.

Preferiblemente, la composición de monómeros PA-M contiene al menos 30 % en peso, de modo particular preferiblemente al menos 50 % en peso y de modo muy particular preferiblemente al menos 70 % en peso, referido al peso total de PA-M, de al menos un monómero PA-M1, que es elegido de entre alquil C₁-C₂₀ ésteres de ácido acrílico, alquil C₁-C₂₀ ésteres de ácido metacrílico y mezclas de ellos.

Como ejemplos de alquilésteres de ácido (met)acrílico se mencionan: metiléster de ácido (met)acrílico, etiléster de ácido (met)acrílico, n-propiléster de ácido (met)acrílico, n-butiléster de ácido (met)acrílico, iso-butiléster de ácido (met)acrílico, sec-butiléster de ácido (met)acrílico, tert-butiléster de ácido (met)acrílico, n-pentiléster de ácido (met)acrílico, iso-pentiléster de ácido (met)acrílico, 2-metil-butiléster de ácido (met)acrílico, amiléster de ácido (met)acrílico, n-hexiléster de ácido (met)acrílico, 2-etilbutiléster de ácido (met)acrílico, pentiléster de ácido (met)acrílico, n-heptiléster de ácido (met)acrílico, n-octiléster de ácido (met)acrílico, 2-etilhexiléster de ácido (met)acrílico, 2-propilheptiléster de ácido (met)acrílico, n-deciléster de ácido (met)acrílico, undeciléster de ácido (met)acrílico y n-dodeciléster de ácido (met)acrílico.

Son monómeros PA-M1 preferidos los alquil C₁-C₁₀ acrilatos y alquil C₁-C₁₀ metacrilatos, en particular alquil C₁-C₈ acrilatos y alquil C₁-C₈ metacrilatos, en los que los acrilatos y mezclas de acrilatos con metacrilatos son preferidos en cada caso de modo particular. De modo muy particular se prefieren metilacrilato, etilacrilato, n-butilacrilato, n-hexilacrilato, octilacrilato, 2-etilhexilacrilato y mezclas de estos monómeros así como mezclas de estos monómeros con metilmetacrilato.

En una forma de realización, la composición de monómeros PA-M contiene exclusivamente monómeros PA-M1.

En otra forma de realización, la composición de monómeros PA-M contiene, aparte de los monómeros PA-M1, al menos otro monómero PA-M2, que es elegido de entre compuestos vinil aromáticos, vinilésteres de ácidos carboxílicos C₁-C₁₂ saturados, ramificados y no ramificados y alquenos C₄-C₈ con dos insaturaciones, ramificados y no ramificados.

Son monómeros M2 preferidos los mencionados anteriormente, en particular compuestos vinilaromáticos, preferiblemente viniltolueno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno. De modo particular se prefiere estireno.

Preferiblemente la composición de monómeros PA-M contiene al menos 0 a 70 % en peso, de modo particular preferiblemente 0 a 50 % en peso y de modo muy particular preferiblemente 0 a 30 % en peso, referido al peso total de PA-M, de al menos un monómero PA-M2.

5 En una forma en particular de realización, la composición de monómeros PA-M consiste exclusivamente en monómeros que son elegidos de entre PA-M1 y PA-M2.

La composición de monómeros puede contener otros monómeros PA-M3, diferentes de los monómeros PA-M1 y PA-M2. Los monómeros PA-M3 posibles pueden ser por ejemplo monómeros con grupos ácido carboxílico, grupos ácido sulfónico, grupos semiéster de ácido fosfórico o grupos ácido fosfónico, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico, son monómeros que tienen grupos hidroxilo, por ejemplo hidroxialquil
10 C₁-C₁₀ (met)acrilatos, (met)acrilamida y monómeros que tienen grupos ureido como ureido(met)acrilatos, monómeros con feniloxietilglicolmono(met)acrilato, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, y amino(met-)acrilatos como 2-aminoetil(met-)acrilato.

La temperatura vítrea teórica del polímero que está constituido de la composición de monómeros PA-M, está preferiblemente en el intervalo de -80 a +50 °C, de modo particular preferiblemente en el intervalo de -50 a +30 °C.

15 La polimerización de la composición de monómeros PA-M es ejecutada usualmente en presencia de un iniciador de polimerización.

Como iniciadores de polimerización entran en consideración todos los iniciadores usuales conocidos por los expertos. Si la polimerización es ejecutada a temperaturas elevadas, entonces es suficiente usar solamente un iniciador que se descompone por vía puramente térmica, por ejemplo en base a compuesto de peróxido o compuesto azo, que exhibe
20 una tasa de descomposición suficiente a la temperatura deseada de reacción. Son ejemplos de tales compuestos los denominados en esta memoria como compuestos (I1). Sin embargo, si la polimerización debiera ocurrir a temperaturas más bajas, usualmente se utiliza un sistema (I) de iniciador redox, que consiste en un componente (I1) oxidante y un componente (I2) reductor.

Opcionalmente, en forma adicional pueden añadirse al iniciador de polimerización o al sistema (I) iniciador redox, compuestos que comprenden al menos un metal de transición y catalizan la descomposición del iniciador o del sistema
25 iniciador. Como ejemplos de ello se mencionan complejos de hierro, como Dissolvine® E-FE-6 o E-FE-13 de la compañía AkzoNobel.

En el marco de la presente invención, como iniciadores de polimerización entran en consideración en particular sistemas (I) iniciadores redox, de un componente (I1) oxidante y un componente (I2) reductor, que está en capacidad
30 de desencadenar una polimerización por radicales en emulsión, en medio acuoso. Son usados en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 4 % en peso, referidas a la cantidad total de la composición de monómeros.

Los compuestos (I1) usuales son peróxidos inorgánicos, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de amonio y peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos por ejemplo dibenzoilperóxido y tert-butilhidroperóxido y compuestos azo, por ejemplo metilo de ácido azoisobutírico.

35 Son compuestos preferidos dibenzoilperóxido y tert-butilhidroperóxido.

Como otros ejemplos se mencionan peroxodisulfatos, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, de potasio o de amonio, peróxidos, por ejemplo peróxido de sodio o peróxido de potasio, perboratos, por ejemplo perborato de amonio, de sodio o de potasio, monopersulfatos, por ejemplo hidrogenomonopersulfato de amonio, de sodio o de potasio, sales de ácidos peroxicarboxílicos, por ejemplo monoperoxifitalato de amonio, de sodio, de potasio o de magnesio, tert-
40 butilhidroperóxido, tert-amilhidroperóxido, cumilhidroperóxido, ácido peracético, ácido perbenzoico, ácido monoperftálico o ácido meta-cloroperbenzoico, así como cetona-peróxidos, dialquilperóxidos, diacilperóxidos o acil-
alquilperóxidos mixtos. Son ejemplos de diacilperóxidos dibenzoilperóxido y diacetilperóxido. Son ejemplos de dialquilperóxidos di-tert-butilperóxido, dicumilperóxido, bis-(a,a-dimetilbencil)peróxido y dietilperóxido. Un ejemplo de acil-alquilperóxido mixto es tert-butilperbenzoato. Son cetona-peróxidos por ejemplo acetona-peróxido,
45 butanona-peróxido y 1,1'-peroxibisciclohexanol. Además, se mencionan por ejemplo 1,2,4-trioxolano o 9,10-dihidro-9,10-epidioxidoantraceno.

Los coiniciadores (I2) reductores son preferiblemente ácido hidroximetanosulfínico, acetona-bisulfito, ácido isoascórbico y ácido ascórbico, así como en cada caso sus derivados y sales, preferiblemente las sales de sodio, de modo particular preferiblemente se usan ácido ascórbico, eritorbato de sodio y la sal de sodio de ácido
50 hidroximetanosulfínico. Este último es obtenible por ejemplo como Rongalit C de la compañía BASF o como Bruggolite SFS de la compañía Bruggemann.

En otra forma de realización, la polimerización de la composición de monómeros PA-M es ejecutada sin un iniciador de polimerización. En este caso, la polimerización puede ser iniciada por ejemplo mediante radiación o mediante energía térmica.

55 La relación en peso del poliuretano PU a los monómeros PA-M polimerizados está preferiblemente en el intervalo de

5:95 a 95:5, en particular en el intervalo de 30:70 a 70:30.

En la dispersión de polímero de acuerdo con la invención, las partículas de polímero exhiben típicamente un promedio de tamaño de partícula, valor z promedio medido por dispersión dinámica de luz, en el intervalo de 0,01 a 2,0 μm , preferiblemente de 0,02 a 0,4 μm . Preferiblemente el promedio de tamaño de partícula es menor que 2,0 μm , preferiblemente menor que 0,4 μm .

La dispersión acuosa de polímero de acuerdo con la invención exhibe por regla general un contenido de sólidos en el intervalo de 10 a 75 %, preferiblemente en el intervalo de 20 a 65 % y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 25 a 55 %.

Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con la invención, que comprende las etapas A) y B)

Preferiblemente la etapa A), la preparación de una dispersión acuosa de polímero de al menos un poliuretano PU en forma de partículas dispersas de poliuretano, la cual es como se definió anteriormente, ocurre de modo que

A1) en una poliadición se realiza polimerización primero de una composición de monómeros que comprende compuestos PU-M que forman poliuretano, en presencia de un solvente,

A2) y a continuación se dispersa en el poliuretano en agua.

La preparación del poliuretano ocurre de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos.

La preparación puede ocurrir por ejemplo de modo que el componente PU-M1 de isocianato reacciona con los componentes PU-M2, PU-M3, PU-M4 y dado el caso PU-M5, en lo cual los grupos reactivos de los componentes PU-M2, PU-M3, PU-M4 y dado el caso PU-M5 reaccionan con los grupos isocianato del componente PU-M1. Los componentes PU-M2, PU-M3, PU-M4 y dado el caso PU-M5 son usados al respecto típicamente en una cantidad, que corresponde aproximadamente a la estequiometría requerida y las fracciones de masa deseadas. En particular se usan los componentes PU-M1 de isocianato y los componentes PU-M2, PU-M3, PU-M4 y dado el caso PU-M5 en una cantidad tal que la relación molar de los grupos isocianato en PU-M1 a la cantidad total de los grupos funcionales en los componentes PU-M2, PU-M3, PU-M4 y dado el caso PU-M5, que reacciona con los grupos isocianato con formación de enlaces covalentes, está en el intervalo de 1:1,1 a 1,1:1. En particular la relación molar de grupos isocianato en PU-M1 a la cantidad total de los grupos funcionales en los componentes PU-M2, PU-M3, PU-M4 y dado el caso PU-M5, es de al menos 1:1 y está especialmente en el intervalo de 1:1 a 1,05:1.

Para la preparación, por regla general, se procede de modo que está presente al menos una parte, por ejemplo al menos 75 %, en particular al menos 90 % y en especial la cantidad total de los componentes PU-M2, PU-M3, PU-M4 y dado el caso PU-M5, y se añade a ellos el componente PU-M1. la adición del componente PU-M1 puede ocurrir bajo condiciones de reacción, sin embargo, preferiblemente se añade primero el componente PU-M1 y luego se ajustan las condiciones de reacción, en las que tiene lugar la reacción de los grupos isocianato con los grupos funcionales reactivos de los componentes PU-M2, PU-M3, PU-M4 y dado el caso PU-M5.

La reacción del componente PU-M1 con los componentes PU-M2, PU-M3, PU-M4 y dado el caso PU-M5 ocurre por regla general a temperaturas en el intervalo de 20 a 180 °C, preferiblemente en el intervalo de 40 a 100 °C, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 50 a 90 °C. Durante la reacción, la temperatura puede permanecer igual o aumentar de manera continua o en etapas.

La poliadición de los compuestos PU-M puede ocurrir a presión reducida, presión elevada o presión normal. En general la reacción ocurre bajo presión normal.

Por regla general la reacción es ejecutada por el tiempo necesario hasta que el valor NCO ha alcanzado el valor teórico de transformación de por lo menos 95 %, preferiblemente hasta por lo menos 97 % y de modo particular preferiblemente hasta por lo menos 98 %. Preferiblemente la transformación ocurre por el tiempo necesario hasta que el contenido de grupos isocianato en la mezcla de reacción, no supera un valor de 1 % en peso, en particular 0,5 % en peso. Los tiempos de reacción requeridos para ello están, en función de la temperatura de reacción elegida, usualmente en el intervalo de 3 a 20 horas, en particular en el intervalo de 5 a 12 horas. Preferiblemente la reacción ocurre por mezcla de la mezcla de reacción, por ejemplo bajo agitación y/o bombeo.

Preferiblemente la reacción es acelerada por adición de al menos un catalizador adecuado. Tales catalizadores son conocidos en la literatura, por ejemplo de G. Oertel (ed.), Polyurethane, 3ª edición 1993, editorial Carl Hanser Verlag, Munich-Viena, páginas 104 a 110, capítulo 3.4.1. "Katalysatoren".

Los catalizadores adecuados son aminas orgánicas, en particular aminas terciarias alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, ácidos Brønsted y/o ácidos Lewis de compuestos orgánicos metálicos, en los que se prefieren estos últimos. Son adecuadas también mezclas de los catalizadores mencionados previamente.

Son ejemplos de ácidos Lewis de compuestos orgánicos metálicos

- compuestos de estaño, en particular sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de estaño (II), dioctoato de estaño (II), bis(etilhexanoato) de estaño (II) y dilaurato de estaño (II) y las sales de dialquil estaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo dimetil estaño diacetato, dibutil estaño diacetato, dibutil estaño dibutirato, dibutil estaño -bis(2-etilhexanoato), dibutil estaño dilaurato, dibutil estaño maleato, dioctil estaño dilaurato y dioctil estaño diacetato;
- sales de zinc de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de zinc (II), dioctoato de zinc (II), bis(etilhexanoato) de zinc (II), neodecanoato de zinc (II), bis(7,7-dimetiloctanoato) de zinc (II) y dilaurato de estaño (II);
- compuestos de bismuto como por ejemplo carboxilatos de bismuto, en particular de carboxilatos, que exhiben por lo menos seis átomos de carbono, por ejemplo octoato-, etilhexanoato-, neodecanoato-, o pivalato de bismuto; por ejemplo K-KAT 348, XC-B221; XC-C227, XC 8203 y XK-601 de King Industries, TIB KAT 716, 716LA, 716XLA, 718, 720, 789 de TIB Chemicals y aquellos de Sheferd Lausanne, así como por ejemplo Borchí® KAT 24; 315; 320 de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania;
- acetilacetatos de hierro, titanio, aluminio, zirconio, manganeso, níquel, zinc y cobalto;
- compuestos de zirconio, titanio y aluminio, por ejemplo tetraacetilacetato de zirconio (por ejemplo K-KAT® 4205 de la compañía King Industries); dionato de zirconio (por ejemplo K-KAT® XC-9213; XC-A 209 y XC-6212 de la compañía King Industries); dionato de aluminio (por ejemplo K-KAT® 5218 5 de la compañía King Industries).

Blank et al. en Progress in Organic Coatings, 1999, vol. 35, páginas 19-29 describen otros catalizadores metálicos.

- Preferiblemente no se usan sales de dialquil estaño (IV). Preferiblemente se usan catalizadores de zinc. Entre los catalizadores de zinc se prefieren los carboxilatos de zinc, de modo particular preferiblemente aquellos de carboxilatos que exhiben por lo menos seis átomos de carbono, de modo muy particular preferiblemente por lo menos ocho átomos de carbono, en particular diacetato de zinc (II) o dioctoato de zinc (II) o neodecanoato de zinc (II). Son catalizadores comunes en el mercado por ejemplo Borchí® Kat 22 de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania así como TIB KAT 616, TIB KAT 620 y TIB KAT 635 en cada caso de TIB Chemicals AG, Mannheim, Alemania.

Es posible reforzar el efecto de los catalizadores adicionalmente mediante presencia de ácidos, por ejemplo mediante ácidos con un valor pKa de < 2,5, como se describe en EP 2316867 A1 o con un valor pKa entre 2,8 y 4,5, como se describe en WO 04/029121 A1. Se prefiere el uso de ácidos con un valor pKa no mayor que 4,8, de modo particular preferiblemente de no mayor que 2,5.

- También es imaginable ejecutar la reacción sin catalizador, sin embargo en este caso la mezcla de reacción tiene que ser dejada a temperaturas elevadas y/o prolongados tiempos de reacción.

- La reacción ocurre preferiblemente en un solvente orgánico aprótico. Son ejemplos de ellos las cetonas alifáticas, en particular aquellas con 3 a 8 átomos de C, monoalquil-C₁-C₄-ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos, en particular ésteres de ácido acético, éteres alifáticos, por ejemplo dialquil-C₁-C₄-éteres y sus mezclas así como mezclas con hidrocarburos. Son solventes preferidos las cetonas alifáticas, en particular aquellas con 3 a 8 átomos de C como acetona, metiletilcetona, dietilcetona y ciclohexanona y sus mezclas. La cantidad de solvente es elegida por regla general de modo que la viscosidad de la mezcla de reacción permite una mezcla completa y simultáneamente la concentración de reactivos es tan alta como sea posible.

- Los tiempos de reacción necesarios pueden extenderse desde pocos minutos hasta algunas horas. En el campo de la química de los poliuretanos, se conoce como influyen en el tiempo de reacción una multiplicidad de parámetros como temperatura, concentración de los monómeros, reactividad de los monómeros.

Como aparatos para la polimerización entran en consideración recipientes con agitación, en particular entonces cuando mediante uso de solventes se cuida de una baja viscosidad y una buena disipación de calor.

- Si la reacción es ejecutada en ausencia de solvente, debido a las viscosidades usualmente altas y a los tiempos de reacción usualmente sólo cortos, son adecuados de modo particular extrusores, en particular extrusores de varios husos con limpieza propia.

- El promedio de tamaño de partícula (valor z promedio), medido por dispersión dinámica de luz con el MalvernB Autosizer 2 C, de las dispersiones de poliuretano así preparadas, no es esencial para la invención y es en general menor que 1.000 nm, preferiblemente menor que 500 nm, de modo particular preferiblemente menor que 200 nm. De modo muy particular, preferiblemente el promedio de tamaño de partícula está en el intervalo de 20 a 200 nm.

Las dispersiones de poliuretano tienen en general un contenido de sólidos de 10 a 75 % en peso, preferiblemente de 20 a 65 % en peso y una viscosidad en el intervalo de 10 a 500 mPa·s (viscosímetro ICI de placas y cono con cabeza de medición C en de acuerdo con ASTM D4287), medida a una temperatura de 20 °C y una velocidad de cizallamiento de 250 s⁻¹).

- En el campo de la química de los poliuretanos se conoce en general como puede ajustarse el peso molecular de los

poliuretanos, mediante elección de la fracción de los monómeros mutuamente reactivos, así como el promedio aritmético del número de los grupos funcionales reactivos, por molécula.

La dispersión en la etapa A2) ocurre de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos, por ejemplo mediante uso de ultrasonido. Por adición de otros solventes puede facilitarse la dispersión.

5 Preferiblemente la etapa B), la polimerización por radicales de una composición de monómero PA-M, ocurre de modo que

B1) primero se añade una parte del iniciador de polimerización y una parte de la composición de monómero PA-M a la dispersión acuosa de polímero del poliuretano PU, y se inicia la polimerización,

10 B2) después de polimerización al menos parcial de los monómeros presentes en la dispersión de polímero, se añade a la composición de monómero PA-M más composición de monómero PA-M.

La adición en la etapa B2) puede ocurrir de modo continuo o discontinuo.

En una forma preferida de realización, la adición en la etapa B) ocurre de modo que se añade previamente el poliuretano (PU), y se inicia la polimerización mediante adición del iniciador y una parte de la composición de monómeros (PA-M). Después de reacción completa o parcial de los monómeros de la composición de monómeros (PA-M) se suministra entonces más composición de monómeros (PA-M) y se conduce la polimerización hasta reacción esencialmente completa.

En otra forma preferida de realización, se añade previamente el poliuretano (PU) y se añade una parte de la composición de monómeros (PA-M) y para el inicio se dosifica simultáneamente una parte del iniciador. Después de reacción completa o parcial de los monómeros de la composición de monómeros (PA-M), se dosifica entonces más composición de monómeros (PA-M) y se conduce la polimerización hasta reacción esencialmente completa.

En las dos formas descritas de realización pueden distribuirse en varias adiciones la composición de monómeros en varias adiciones y suministrarse, independientemente una de otra, con velocidad variable dosificación y/o contenido variable de uno o varios monómeros.

25 "Reacción esencialmente completa" significa una transformación mayor que 85 %, preferiblemente mayor que 95 %, y de modo particular preferiblemente mayor que 98 %, referida a la cantidad total de composición de monómeros (PA-M) usada.

La adición del iniciador o del sistema iniciador puede ocurrir de manera continua o discontinua.

Preferiblemente la adición del iniciador o del sistema iniciador ocurre en varias etapas.

30 El iniciador o el sistema iniciador puede ser distribuido en varias adiciones y ser suministrado, independientemente uno de otro, con velocidad variable de dosificación y/o contenido variable de uno o varios componentes.

En tanto el iniciador o el sistema iniciador comprendan varios componentes, estos pueden ser añadidos sucesiva o simultáneamente. El componente (I2) reductor del iniciador (I) es añadido por regla general justo después del inicio de la adición del componente (I1), pero puede ser añadido también simultáneamente con el componente (I1).

35 En una forma preferida de realización, se agrega una parte del iniciador o del sistema iniciador, después de terminada la adición de la composición de monómeros.

De modo opcional, pueden estar presentes también reguladores de masa molar. Mediante la presencia de reguladores de masa molar en una polimerización, por la ruptura de cadena e inicio de una nueva cadena por el nuevo radical así surgido, se disminuye por regla general la masa molar del polímero que surge, y por presencia de agentes de entrecruzamiento también se disminuye el número de posiciones de entrecruzamiento (densidad de entrecruzamiento). Si en el curso de una polimerización aumenta la concentración de regulador, entonces disminuye más la densidad de entrecruzamiento en el curso de la polimerización. Tales reguladores de masa molar son conocidos, por ejemplo puede tratarse de compuestos mercapto, como preferiblemente dodecilmercaptano terciario, n-dodecilmercaptano, ácido iso-octilmercaptopropiónico, ácido mercaptopropiónico, a-metilestireno dimérico, éster de ácido 2-etilhexiltioglicólico (EHTG), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO) o terpinoles. Los reguladores de masa molar son conocidos y son descritos por ejemplo en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. XIVII, pp. 297 y siguientes, 1961, Stuttgart.

La polimerización es ejecutada de acuerdo con la invención a una temperatura no mayor que 95 °C. Preferiblemente la temperatura está en el intervalo de 50 a 85 °C, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 60 a 85 °C.

50 Las dispersiones acuosas de polímero pueden ser sometidas después de la preparación, en caso de desearse, a una desodorización física. Para ello, una desodorización física puede consistir en destilación de las dispersiones de polímero por arrastre con vapor de agua, con un gas que contiene oxígeno, preferiblemente con aire, con nitrógeno o con dióxido de carbono supercrítico por ejemplo en un recipiente con agitación, como se describe en el documento

DE-AS 12 48 943 , o en una columna de contracorriente, como se describe en el documento DE-A 196 21 027.

Otro objetivo de la invención es el uso de una dispersión acuosa de polímeros para la preparación de pegantes, así como el uso de una dispersión acuosa de polímeros, que fue preparada de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, para la fabricación de pegantes.

- 5 Los pegantes preferidos son adhesivos para la fabricación de etiquetas adhesivas, cintas adhesivas, tiritas, vendas y láminas autoadhesivas.

Los pegantes pueden contener otros aditivos, por ejemplo materiales de relleno, colorantes, auxiliares de fluidez y en particular promotores de adhesividad (resinas de adhesividad).

- 10 Los promotores de adhesividad son por ejemplo resinas naturales, como resinas de colofonia y sus derivados que surgen por dismutación o isomerización, polimerización, dimerización, hidrogenación. Estos pueden estar presentes en su forma de sal (con por ejemplo iones contrarios mono- o polivalentes (cationes)) o preferiblemente en su forma de éster. Los alcoholes que son usados para la esterificación, pueden ser mono- o polivalentes. Son ejemplos metanol, etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2,3-propanotriol, pentaeritritol. La cantidad en peso del promotores de adhesividad es por ejemplo 5 a 100 partes en peso, de modo particular preferiblemente 10 a 50 partes en peso, referidas a 100 partes el peso de la composición de pegante.

Otro objetivo de la invención son artículos adhesivos, en los que se recubre por lo menos una parte de una superficie de sustrato

- i) con por lo menos una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con la invención y/o
 20 ii) con por lo menos una dispersión acuosa de polímero, que fue preparada de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

El sustrato puede ser por ejemplo papel, láminas plásticas de poliolefinas o cloruro de polivinilo.

Ejemplos

Se usan los siguientes productos y abreviaturas:

- 25 Poliisocianato -1: poliisocianato en base a HDI con una funcionalidad NCO de ..., libra de solvente; obtenible por ejemplo como Basonat® HI 100 de la compañía BASF SE
- PPG-diol-1: poli(propilenglicol)diol con $M_w \approx 2.000$ g/mol y número de OH = 55; obtenible por ejemplo como Lupranol® 1000/1 de la compañía BASF SE
- PPG-diol-2: poli(propilenglicol)diol con $M_w \approx 4.000$ g/mol y número de OH = 28; obtenible por ejemplo como Luprano® 1005/1 de la compañía BASF SE
- 30 Copolímero de EP-PO-EO: copolímero de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno/óxido de etileno, con una fracción de óxido de propileno de 90 % y $M_w \approx 1.000$ g/mol; obtenible por ejemplo como Pluronic® PE 3100 de la compañía BASF SE
- Poliesterol-1: poliesterol alifático con $M_w \approx 2.000$ g/mol y número de OH = 56; obtenible por ejemplo como Luprafen® 6607/1 de la compañía BASF SE
- 35 Poliesterol-2: poliesterol aromático con $M_w \approx 2000$ g/mol y número de OH = 56; obtenible por ejemplo como Luprafen® 7600/1 de la compañía BASF SE
- Poliesterol-3: poliesterol en base a ácido graso dimérico con $M_w \approx 2.000$ g/mol y número de OH = 56; obtenible por ejemplo como Priplast® 3192 de la compañía Croda
- 40 Policarbonatodiol-1: policarbonatodiol alifático con $M_w \approx 2.000$ g/mol y número de OH = 56; obtenible por ejemplo como Desmofen® C2200 de la compañía Bayer MaterialScience
- Dipropilenglicoldimetiléter: mezcla de dipropilenglicoldimetiléter, obtenible por ejemplo como Proglide^{MR} DMM de la compañía Dow
- Dissolvine® E-Fe-6: ácido etilendiaminotetraacético, sal de hierro y potasio
- Rongalit® C: dihidrato de hidroximetanosulfonato de sodio
- 45 E316: eritorbato de sodio
- TEGO® Foamex 831: mezcla de sustancias antiespumantes y desaireadoras, libres de silicona. formulación en base a principios activos orgánicos hidrófobos y sólidos dispersos, libre de silicona y aceite mineral;

antiespumante de la compañía Evonik.

Afranil MG: antiespumante emulsificable en agua con compuestos alifáticos de hidroxilo; antiespumante de la compañía BASF SE

Se usan las siguientes abreviaturas:

- 5 tBHP: tert- butilhidroperóxido
- EHA: 2-etil-hexilacrilato
- S: Estireno
- EA: Etilacrilato
- MA: Metilacrilato
- 10 MMA: Metilmetacrilato
- nBA: n-butilacrilato
- GMA: Glicidilmetacrilato
- HPA: Hidroxipropilacrilato
- VAc: Vinilacetato
- 15 DMF: Dimetilformamida
- HCl: cloruro de hidrógeno
- Azul de bromofenol: 3,3',5,5'-tetrabromo-fenolsulfonftaleína
- NMP: 1-metil-2-pirrolidona
- FG: contenido de sólidos
- 20 rpm: revoluciones por minuto

En tanto no se indique de otro modo, se usan los siguientes procedimientos de análisis:

HDC (radio hidrodinámico)

- 25 El radio hidrodinámico es determinado mediante cromatografía hidrodinámica. en cada muestra se añade un marcador 45 segundos después de la muestra, el cual asocia el tamaño de partícula con la duración de flujo. de este modo, a partir de la duración de flujo, el tiempo de retención, puede determinarse el tamaño exacto de partícula.

LD (transparencia)

La transparencia describe una variable medida para determinar diferencias en el tamaño de partícula. Para ello se diluye la dispersión de polímero a un contenido de sólidos de 0,01 % y se mide la transparencia en comparación con agua pura.

- 30 Tg (calculada)

La temperatura Tg de transición vítrea es calculada de acuerdo con la ecuación de Fox a partir de la temperatura de transición vítrea de los homopolimerizados de los monómeros presentes en el copolimerizado, y sus fracciones en peso, como sigue:

$$1/T_g = x_A/T_{gA} + x_B/T_{gB} + x_C/T_{gC} + \dots\dots\dots$$

- Tg: temperatura calculada de transición vítrea del copolímero
- TgA: temperatura de transición vítrea del homopolímero del monómero A
- TgB, TgC: correspondiente para los monómeros B, C, etc.
- xA: masa del monómero A/masa total del copolímero,
- 40 xB, xC correspondiente para los monómeros B, C etc.

Valor K

- El valor K es una medida del promedio de masa molar o de la viscosidad. Para determinar el valor K, se prepara una solución al 1 % en DMF y la temperatura de medición es 25° C. En un Lauda Thermostaten CD 30 y aparato de enfriamiento DLK 30 anexo se miden las viscosidades de las muestras individuales. Para ello se usó un viscosímetro del tipo Ubbelohde, tamaño 1. Para capturar las velocidades de flujo transversal se usa un viscosímetro Lauda S y la evaluación ocurre mediante un computador Epson HX-20.

Valor NCO

- En un matraz Erlenmeyer de 250 ml se añaden, sin barra de agitación, 100 ml de NMP y 10 ml de solución de medición y se pesan exactamente de 1 a 2 g de muestra, después de ello con barra de agitación sobre agitador magnético se agita hasta completa disolución, se realiza retrotitulación con solución con 0,1 N de HCl, hasta la coloración verde. Para la solución de medición se pesan 25,84 g de dibutilamina (para análisis) y 0,15 g de azul de bromofenol sobre la balanza analítica en matraces volumétricos de 2 l, se llena con NMP hasta 2 l y a continuación se mezcla completamente hasta que todo está disuelto.

Fórmula de cálculo de NCO:

- $$[\text{Valor blanco (ml)} - \text{HCl consumido (ml)} \times 42 \text{ (MG de NCO)}] / [\text{muestra pesada (g)} \times 100]$$

Valor blanco:

En un matraz Erlenmeyer de 250 ml se añaden 100 ml de NMP y 10 ml de solución de medición y bajo agitación se realiza retrotitulación con solución 0,1 N de HCl hasta el cambio de color de azul a verde. El valor blanco corresponde al consumo en ml de la solución de HCl.

- GPC (cromatografía de permeación en gel)

La determinación de los valores promedio aritmético y ponderado M_n y M_w de masa molar se refieren en esta memoria, en tanto no se indique de otro modo, a mediciones por cromatografía de permeación en gel, vía cromatografía por exclusión de tamaño de acuerdo con DIN 55672-2:2008:06, en la que se usan polimetilmetacrilato como estándar y tetrahidrofurano como agente de elución.

- En tanto no se indique de otro modo, se usaron los siguientes parámetros del aparato:

Aparato: PSS Agilent Technologies 1260 Infinity

Columnas: 1x PLGel Mixed E Guard (columna previa), longitud 5 cm, diámetro 0,75 cm

1x PLGel Mixed E, longitud 30 cm, diámetro 0,75 cm

1x PLGel Resipore, longitud 30 cm, diámetro 0,75 cm

Solvente: THF

Tasa de flujo: 1 ml/min

Volumen de inyección: 50 µl

Concentración: 1 g/l

Temperatura: temperatura ambiente (20° C)

FFF (Fraccionamiento de Flujo de Campo)

- Para muestras cuya masa M_w molar no pudo ser determinada por medio de GPC, debido a fracción significativa de gel (= solución de THF turbia), la determinación del contenido de gel así como el promedio de masa M_w molar ocurrió mediante Fraccionamiento de Flujo de Campo FFF. Para la determinación del Fraccionamiento de Flujo de Campo FFF se separó, según el radio hidrodinámico, la muestra coloidal (7 g/l en THF) por el flujo transversal en un canal estrecho de fraccionamiento; como agente de elución se usó THF. El radio de todas las fracciones fue leído a partir de la distribución de ángulo del detector de dispersión de luz de ángulo múltiple, la masa molar de cada fracción resulta de la comparación del detector de índice de refracción y detector de dispersión de luz; para la evaluación se usó $dn/dc = 0,08 \text{ cm}^3/\text{g}$. Para la determinación, se filtró previamente la fracción de sol sobre 0,2 µm, para la fracción de gel sobre

5,0 μm . La fracción faltante, es decir en el caso de una tasa de recuperación < 100 %, podría haber sido retenida en el filtro previo (= cuerpos de gel > 5 μm) o escapar a través de la membrana de separación (= componentes de bajo peso molecular con $M_w < 5 \text{ kDa}$). Los valores de medición obtenidos para sol % o gel % fueron corregidos de manera correspondiente de acuerdo con su comportamiento en la preparación de la muestra y totalizan 100 %. se calcula el promedio de masa $\dot{M}_w$ molar a partir de la fórmula $\dot{M}_w = \text{sol \%} \times M_w(\text{sol}) + \text{gel \%} \times M_w(\text{gel})$.

Ajustes/procedimiento de separación:

	Tasa de flujo	Flujo transversal	Foco
Fracción de sol	0,7 ml/min	3,0 const. 5 min a 0,1 ml/min en 20 min	133
Fracción de gel	0,7 ml/min	3,0 const. 3 min a 0,1 ml/min en 15 min	133

Síntesis de las dispersiones de poliuretano

Procedimiento general PU-1, conducido de modo ejemplar para PUD 1

- 10 En un recipiente HWS de 3 litros con agitación con enfriador de reflujo se calentaron a 60 °C 800 g de PPG-diol-1 y 64 g de ácido 2,2-dimetilolpropiónico y se agitó 100 rpm. A esta temperatura se añadieron 150 g de tolueno-2,4-diisocianato y se enjuagó con 100 g de acetona. Se agitó la mezcla por 5 horas a 98 °C y a continuación se diluyó el poliuretano obtenido (contenido de NCO final < 0,25 %) con 1 l de acetona bajo agitación fuerte a 200 rpm. Después de ello se añadieron 20 g de trietilamina como agente neutralizante y se agitó adicionalmente por 5 minutos a 120 rpm. La dispersión ocurrió bajo agitación 120 rpm mediante adición de 1,5 l de agua totalmente desmineralizada. Después de la adición de 1 g de Afranil MG y 2 gotas de antiespumante de silicona a la carga, se eliminó por destilación la acetona al vacío a 10 kPa (temperatura exterior 75 °C, temperatura interior hasta 43 °C), se determinó el contenido de sólidos de la dispersión obtenida de poliuretano y se ajustó la carga con agua desmineralizada al contenido deseado de sólidos. A continuación, sobre un filtro de 400 μm se filtró la dispersión de poliuretano para eliminar posibles contaminantes.

Se obtuvo una dispersión PUD 1 de poliuretano con contenido de sólidos 40 %, valor K = 37,4, valor LD = 74 y valor de pH = 6,4.

La preparación de las dispersiones PUD 2 a PUD 5 de poliuretano ocurrió de manera análoga, al respecto variaron el tipo y cantidades de materiales de carga, como se revela en la Tabla 1.

- 25 Tabla 1: Vista general a las dispersiones de PU (de acuerdo, invención) en base a PPG preparadas de acuerdo con el procedimiento PU-1.

	PUD-1	PUD-2	PUD-3	PUD-4	PUD-5
PPG-diol-1 [g]	800,0	800,0	800,0	800,0	800,0
DMPA [g]	64,0	80,3	64,0	80,3	74,5
TDI [g]	150,0	173,8	150,0	173,5	-
HDI [g]	-	-	-	-	160,7
NEt3 [g]	20,0	60,6	-	-	-
NaOH (al 50 %) [g]	-	-	11,5	-	-
NH3 (23 al %) [g]	-	-	-	17,7	16,5
FG	40,0	20,0	51,2	40,0	46,3
SZ [g KOH/kg]	26,4	31,9	26,4	31,9	29,9

(continuación)

	PUD-1	PUD-2	PUD-3	PUD-4	PUD-5
NG	40 %	100 %	30 %	40 %	40 %
Valor K	36,3	-	41,5	33,5	43,9
Mn [kDa]	22,0	23,8	-	-	-
Mw [kDa]	85,8	88,3	-	-	-
Tamaño (DLS) de partícula [nm]	174	-	-	386	-
Tamaño (HDC) de partícula [nm]	176	21	-	-	-

Procedimiento PU-2 general (síntesis de PUD 6 a PUD 9, no de acuerdo con la invención)

5 En un recipiente con agitador con enfriador de reflujo se colocaron previamente 365,2 g de componente de polioli, 30,9 g de ácido 2,2-dimetilolpropiónico, 0,9 g de etanol y 44 g de acetona 60 °C y bajo agitación se les añadió una mezcla de 73,65 g de tolueno-2,4-diisocianato en 7,2 g acetona. Se calentó la carga de reacción a 90 °C y se mantuvo a esta temperatura por 7 horas. Después se diluyó con otros 366 g de acetona y simultáneamente se enfrió a 50 °C el poliuretano obtenido, se neutralizó mediante adición de 9,3 g de trietilamina y a continuación se agitó adicionalmente por 5 minutos. La dispersión ocurrió bajo agitación por adición de 0,6 l de agua desmineralizada en un periodo de 15 minutos. Después de la adición de 2 ml de Afranil® MG se eliminó por destilación la acetona al vacío a 55 °C.

En la tabla 2 se encuentran particularidades de las dispersiones PUD 6 a PUD 9 de poliuretano así preparadas.

Tabla 2: Vista general a las dispersiones de PU (no de acuerdo con la invención preparadas de acuerdo con el procedimiento.

	PUD-6	PUD-7	PUD-8	PUD-9
Componente de polioli	Poliesterol-1	Poliesterol-2	Poliesterol-3	Policarbonatodiol-1
Contenido de sólidos [%]	49,7	42,9	41,3	44,3
Tamaño de partícula (DLS) [nm]	404	105	81	102
Valor de pH	6,3	6,4	6,2	6,4
Mn [kDa]	7,1	12,7	13,1	12,5
Mw [kDa]	24,2	44,1	47,6	43,6
NCO final [%]	0,07	0,12	0,17	0,19

15 Síntesis de PUD-10 (análogo a EP 334032, no de acuerdo con la invención)

20 En un recipiente con agitación con enfriador de reflujo se colocaron a temperatura ambiente previamente 214,6 g de PPG-diol-1, 76,0 g de ácido hidroxipiválico, 161,0 g de poliisocianato-1 y 23,8 g de acetona, después de ello se calentó la mezcla bajo agitación a 100 °C y se mantuvo a esta temperatura por 6 horas. Después de dilución con 510,6 g de acetona y simultáneo enfriamiento a 50° C se neutralizó el oligourethane obtenido (NCO final = 0 %) mediante adición de 54,3 g trietilamina en un periodo de 20 minutos y se agitó adicionalmente por 5 minutos. La dispersión ocurrió bajo agitación mediante adición de 760 ml de agua desmineralizada en un periodo de 25 minutos. Después de la adición de 8 ml de TEGO Foamex 831 (al 10 % en acetona) se eliminó la acetona por destilación al vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano con contenido de sólidos de contenido de sólidos de 40,1 %, pH 6,7, $M_w = 14.300$ g/mol, $M_n = 3.790$ g/mol y un promedio de tamaño de partícula (DLS) de 40 nm.

Síntesis de PUD-11 (análoga a Adler et al., Prog. Org. Coat. 2001, no de acuerdo con la invención)

- En un recipiente con agitación con enfriador de reflujo se colocaron previamente 261,8 g de copolímero EP-PO-EO, 36,9 g de ácido 2,2-dimetilolpropiónico, 17,9 g de hidroxietilmetacrilato y 12,1 g de 1-pentanol. Después de ello se calentó la mezcla bajo agitación a 50 °C y se le añadieron en un periodo de 20 minutos 153,1 g de isoforondiisocianato.
- 5 Después del enjuague con 13 g de acetona se calentó la mezcla a 100 °C y se mantuvo a esta temperatura por 6 horas. Después de dilución con 558 g de acetona y simultáneo enfriamiento a 50 °C se neutralizó el oligoureano obtenido (NCO final = 0,07 %) mediante adición de 27,5 g de dietanolamina en un período de 5 minutos y se agitó adicionalmente por 15 minutos. La dispersión ocurrió bajo agitación mediante adición de 720 ml de agua desmineralizada en un período de 15 minutos.
- 10 Después de la adición de 10 ml de TEGO Foamex® 831 (al 10 % en acetona) se eliminó la acetona por destilación al vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano con contenido de sólidos de 36,7 %, pH 7,4, $M_w = 9.210$ g/mol, $M_n = 3.730$ g/mol y un promedio de tamaño de partícula (DLS) de 30 nm.

Síntesis de PUD-12 (no de acuerdo con la invención)

- En un recipiente con agitación con enfriador de reflujo se colocaron previamente 580 g de PPG-diol-2, 72 g de 1,4-butanodiol, 40 g de ácido 2,2-dimetilolpropiónico y 750 g de dipropilenglicoldimetiléter (PROGLIDE^{MR} DMM) y se calentó a 60 °C. Bajo agitación a 100 rpm se añadieron 298 g de isoforondiisocianato y se enjuagó adicionalmente con 60 g de dipropilenglicoldimetiléter. Se agitó la mezcla por 5 horas a 98 °C. A continuación, al poliuretano obtenido (NCO final = 0,443 %) bajo fuerte agitación a 200 rpm se añadieron 3 g de hidrazina como agente alargamiento de cadena y 6,8 g de trietilamina como agente neutralizante y se agitó adicionalmente por 5 minutos a 120 rpm.
- 15 La dispersión ocurrió bajo agitación a 120 rpm mediante adición de 1,38 l de agua desmineralizada. Se obtuvo una dispersión de poliuretano con contenido de sólidos de 42 %, cuya M_w no pudo ser determinada por GPC debido a la insolubilidad en THF. Por medio de análisis de FFF se determinó una fracción de gel de 35 %, el promedio de masa M_w molar fue de 54 MDa.
- 20

Síntesis de PUD-13 (no de acuerdo con la invención)

- En un recipiente con agitación con enfriador de reflujo se colocaron previamente 211,1 g de PPG-diol-1, 21,2 g de ácido 2,2-dimetilolpropiónico, 38,0 g de 1,4-butanodiol y 52 g de acetona. Después de ello se calentó la mezcla bajo agitación a 65 °C, se le añadió una mezcla de 182,7 g de isoforondiisocianato y 10,3 g de acetona y se mantuvo la mezcla por 2,75 horas a 80 °C. Después de dilución con 366 g de acetona y simultáneo enfriamiento a 50 °C se transfirió el poliuretano obtenido (NCO final = 1,21 %) a un reactor de destilación y a 30 °C se añadieron 2,1 g de isoforondiamina como agente de alargamiento de cadena. A continuación se añadieron gota a gota en un período de 6 minutos 16,7 g de dietilanolamina como agente neutralizante y se agitó adicionalmente por 5 minutos. La dispersión ocurrió bajo agitación mediante adición de 760 ml de agua desmineralizada en un período de 19 minutos. Directamente a continuación de ello, en un período de 16 minutos se añadió gota a gota una solución de 4,1 g dietiltriamina como agente de entrecruzamiento en 80,4 g de agua. Después de la adición de 1 ml de TEGO Foamex® 831 se eliminó la acetona por destilación al vacío. Se obtuvo una dispersión de poliuretano con contenido de sólidos de 34,0 %, pH 7,6 y un promedio de tamaño de partícula (DLS) de 506 nm, cuya M_w no pudo ser determinada por medio de GPC debido a la insolubilidad en THF. Mediante análisis de FFF se determinó una fracción de gel de 45 %, el promedio de masa M_w molar fue de 50 MDa.
- 25
- 30
- 35

Síntesis de la dispersión híbrida de PU/PA

- Las dispersiones híbridas de PU/PA fueron preparadas de acuerdo con 3 procedimientos diferentes, en los que los procedimientos HD-M1 (descrito de acuerdo con la dispersión híbrida 6) y HD-M2 (descrito de acuerdo con la dispersión híbrida 20) se diferencian solamente en la adición del sistema iniciador y, para igual composición de monómeros, suministran casi idénticas propiedades técnicas de aplicación. El tercer procedimiento, HD-M3, se diferencia en contraste de los procedimientos HD-M1 y HD-M2 en la adición de los monómeros y suministra claramente otras propiedades técnicas de aplicación. Todos los ejemplos comparativos están caracterizados con el apéndice "V".
- 40
- 45

Procedimiento HD-M1 general, citado de modo ejemplar dispersión 6 híbrida ("modo de operación de adición")

- Bajo una atmósfera de nitrógeno, se calentó a 85 °C una mezcla de 20 g de agua, 0,13g de una solución al 40 % de Dissolvine® E-Fe-6 y 625 g de PUD-1, y se agitó por 5 minutos. A esta mezcla se añadieron en cada caso 10 % de las adiciones 1 y 2 de iniciador, y se agitó. A continuación ocurrió la dosificación de la adición de monómero, consistente en 141,25 g de EHA y 108,75 g de estireno, en un período de 2,5 horas, y 5 minutos después en un período de 4 horas la dosificación del resto de las dos adiciones 1 y 2 de iniciador. A continuación ocurrió la adición de 10 g de agua y una polimerización adicional de 15 minutos a 85 °C de temperatura, después del enfriamiento de la carga de reacción, se filtró ésta.
- 50

- Adición 1 de iniciador (agente reductor):
3,2 g Rongalit® C y 111,25 g de agua
- 55

Adición 2 de iniciador (agente oxidante):
37 g tBHP (solución al 10 %) y 70 g de agua

De manera análoga se sintetizaron otras dispersiones híbridas, en lo cual variaron la dispersión usada de poliuretano, la composición de la adición de monómero, así como las cantidades y tipo de iniciador. En las tablas 3 y 4 se cita una vista general sobre los parámetros relevantes, así como las propiedades de las dispersiones híbridas correspondientes.

5 Tabla 3.: Vista general a las dispersiones híbridas PU/PA preparadas de acuerdo con el procedimiento HD-M1

Dispersión híbrida	PUD, cantidad ¹⁾	Monómeros, cantidad	Iniciador 1, cantidad ¹⁾	Iniciador 2, cantidad ¹⁾
4	PUD-1, 625 g	EA, 212,5 g nBA, 37,5 g	Rongalit© C, 3,2 g	tBHP (solución al 10%), 37 g
6	PUD-1, 625 g	EHA, 141,25 g S, 108,75 g	Rongalit© C, 3,2 g	tBHP (solución al 10%), 37 g
8	PUD-1, 625 g	MA, 125 g EA, 125 g	Rongalit© C, 3,2 g	tBHP (solución al 10%), 37 g
9	PUD-1, 625 g	MA, 187,5 g EA, 62,5 g	Rongalit© C, 3,2 g	tBHP (solución al 10%), 37 g
10	PUD-1, 625 g	MA, 250 g	Rongalit© C, 3,2 g	tBHP (solución al 10%), 37 g
11	PUD-4, 750 g	MA, 338 g GMA, 6,9 g	E316, 3,6 g	tBHP (solución al 10%), 40,5 g
12	PUD 5, 605 g	MA, 274,4 g GMA, 5,6 g	Rongalit© C, 3,2 g	tBHP (solución al 10%), 37 g
13	PUD-1, 625 g	MMA, 125 g EA, 125 g	Rongalit© C, 3,2 g	tBHP (solución al 10%), 37 g
V14	PUD-1, 625 g	MMA, 187,5 g EA, 62,5 g	Rongalit© C, 3,2 g	tBHP (solución al 10%), 37 g
V15	PUD-1, 625 g	MMA, 250 g	Rongalit© C, 3,2 g	tBHP (solución al 10%), 37 g
16	PUD-1, 375 g	EA, 350 g	Rongalit© C, 3,2 g	tBHP (solución al 10%), 37 g
17	PUD-1, 875 g	EA, 150 g	Rongalit© C, 3,2 g	tBHP (solución al 10%), 37 g
19	PUD-3, 146 g	EA, 175 g	Rongalit© C, 1,6 g	tBHP (solución al 10%), 18,5 g
20	PUD-3, 244 g	EA, 125 g	Rongalit© C, 1,6 g	tBHP (solución al 10%), 18 g
21	PUD-3, 341 g	EA, 75 g	Rongalit© C, 1,6 g	tBHP (solución al 10%), 18,5 g
22	PUD-4, 500 g	EA, 300g	Rongalit© C, 3,2 g	tBHP (solución al 10%), 37 g

(continuación)

Dispersión híbrida	PUD, cantidad ¹⁾	Monómeros, cantidad	Iniciador 1, cantidad ¹⁾	Iniciador 2, cantidad ¹⁾
23	PUD-4, 625 g	MA, 250 g	Rongalit® C, 3,2 g	tBHP (solución al 10%), 37 g
¹⁾ Las cantidades de agua indicadas en la receta HD-M1 en las adiciones y en el recipiente fueron modificadas en la relación correspondiente, de modo que se alcanzó el FG teórico indicado en la tabla 4. en todas las dispersiones, la transformación de monómero fue > 99,9 %.				

Tabla 4.: Valores de muestra húmeda de las dispersiones híbridas PU/PA de la tabla 3.

Dispersión híbrida	FG [%] teórico	FG [%]	pH	LD [%]
4	45	43,4	6,4	85
6	45	44,8	6,3	79
8	45	42,9	6,3	83
9	45	42,4	6,4	83
10	45	42,9	6,4	83
11	47	46,5	6,1	88
12	45	45,6	5,6	74
13	45	44,4	6,4	83
V14	45	44,5	6,4	84
V15	45	44,4	6,5	84
16	43,1	42,4	6,1	82
17	43,1	43,6	6,4	86
19	45	44,3	6,4	77
20	45	44,7	6,3	82
21	45	44,9	6,5	84
22	50	51,9	6,0	87
23	50	49,4	6,2	86

5 Procedimiento HD-M2 general, citado de modo ejemplar para la dispersión 5 híbrida ("modo de operación de adición")

Bajo una atmósfera de nitrógeno, bajo agitación a 150 rpm se calentó a 85 °C una mezcla de 100 g de agua, 1,5 g de una solución al 1 % de Dissolvine® E-Fe-6 y 187,5 g de PUD-1. Después de ello se añadieron 9,0 g de una solución acuosa al 10 % de tBHP y se agitó adicionalmente por 5 minutos. A continuación, en un período de 4 horas se

- 5 dosificaron a 85° C de temperatura de reacción la adición de monómero, consistente en 75,0 g de etilacrilato, así como de modo paralelo a ello la adición de agente reductor, consistente en una solución de 0,63 g Rongalit® C en 20,37 g de agua. Una vez terminadas las adiciones, se realizó polimerización adicional a 85 °C por 15 minutos. Para terminar, para la disminución adicional de los monómeros, se ejecutó una desodorización química, para ello en un período de una hora se dosificaron las adiciones 3 y 4 a 85 °C. Después del enfriamiento de la carga de reacción, se filtró ésta. Se obtuvo una dispersión híbrida PU/PA con contenido de sólidos de 34,5 % (teórico 35,1 %), un valor de pH de 6,4 y una distribución bimodal de tamaño de partícula (59 / 145 nm).

Adición 3 (agente reductor): 0,32 g de Rongalit® C y 10,44 g de agua

Adición 4 (agente oxidante): 2,06 g tBHP (solución al 10%) y 18,0 g de agua

- 10 De manera análoga se sintetizaron otras dispersiones híbridas, en las que variaron la dispersión de poliuretano usada o la composición de la adición de monómeros. En la tabla 5 se cita una vista general sobre los parámetros relevantes así como las propiedades de las correspondientes dispersiones híbridas.

Tabla 5: Vista general de las dispersiones híbridas PU/PA preparadas de acuerdo con el procedimiento HD-M2

Dispersión híbrida	PUD, cantidad ¹⁾	Monómeros, cantidad	FG [%]	pH	Tamaño de partícula (HDC) [nm]
1	PUD-1, 125 g	EHA, 42 g MMA, 4 g VAc, 4 g	30,1	6,0	57 / 131
2	PUD-1, 125 g	EHA, 42 g MMA, 8 g	27,3	6,8	60 / 131
3	PUD-1, 129 g	nBA, 22,5 g EHA, 15,0 g MMA, 7,5 g S, 5,0 g	32,1	6,3	60 / 142
5	PUD-1, 187,5 g	EA, 75 g	34,5	6,4	59 / 145
7	PUD-1, 147 g	nBA, 17,7 g EHA, 12,5 g MMA, 12,5 g S, 7,5 g	32,4	6,4	60 / 142
18	PUD-2, 375 g	EA, 75 g	26,0	7,0	30
V28	PUD-6, 101 g	EHA, 42 g MMA, 8 g	35,3	6,0	71 / 542
V29	PUD-6, 101 g	EA, 50 g	36,5	6,8	75 / 526
V30	PUD-7, 117 g	EHA, 42 g MMA, 8 g	34,9	5,8	115
V31	PUD-7, 117 g	EA, 50 g	37,4	6,0	115
V32	PUD-8, 121 g	EHA, 42 g MMA, 8 g	34,3	5,9	84
V33	PUD-8, 121 g	EA, 50 g	34,7	5,9	79
V34	PUD-9, 113 g	EHA, 42 g MMA, 8 g	35,4	6,1	109

(continuación)

Dispersión híbrida	PUD, cantidad ¹⁾	Monómeros, cantidad	FG [%]	pH	Tamaño de partícula (HDC) [nm]
V35	PUD-9, 113 g	EA, 50 g	36,2	6,2	109
V36	PUD-10, 249,4 g	EHA, 85 g MMA, 15 g	34,1	6,9	56
V37	PUD-10, 249,4 g	EA, 100 g	33,5	7,0	51
V38	PUD-11, 136,2 g	EHA, 42,5 g MMA, 7,5 g	32,8	7,5	31/68
V39	PUD-11, 136,2 g	EA, 50 g	34,5	6,5	560
V40	PUD-12, 137 g	EHA, 42,5 g MMA, 7,5 g	31,6	7,5	3
V41	PUD-12, 137 g	EA, 50 g	35,5	7,5	67
V42	PUD-13, 147,1 g	EHA, 42,5 g MMA, 7,5 g	34,4	8,0	No determinado
V43	PUD-13, 147,1 g	EA, 50 g	33,5	7,6	No determinado
¹⁾ En caso que se haya alcanzado otro contenido de sólidos diferente al descrito en la receta HD-M2, entonces se ajustaron de modo correspondiente las cantidades de agua indicadas en las adiciones y en el recipiente. La transformación de los monómeros fue en todas las dispersiones > 99,5 %.					

Procedimiento HD-M3 general, citado de modo ejemplar para dispersión híbrida V25 ("modo de operación en lote", no de acuerdo con la invención)

- 5 En un equipo esmerilado de 2 l se mezclaron bajo atmosfera de nitrógeno 97,75 g de PUD-3 con 37,5 g de etilacrilato, 12,5 g de n-butilacrilato, 1,33 g de tert-butilperpivalato y 0,03 g de una solución al 40 % de Dissolvine® E-Fe-6 y a continuación se completó la carga de reacción con 52,9 g de agua. Bajo agitación, se calentó la mezcla a 85 °C en un período una hora y entonces bajo agitación continua se mantuvo a esta temperatura por 3 horas, para garantizar la necesaria disminución de los monómeros. Después del enfriamiento de la carga de reacción, se enfrió ésta. Se obtuvo
- 10 una dispersión híbrida PU/PA con contenido de sólidos de 43,7 % (teórico 45 %), un valor de pH de 7,2 y un valor LD de 80 %.-

De manera análoga se sintetizaron otras dispersiones híbridas, en las que varió la dispersión de poliuretano usada o la composición de la adición de monómero. En la siguiente tabla se citan una vista general de los parámetros relevantes, así como de las propiedades de las dispersiones híbridas correspondientes.

- 15 Tabla 6: Vista general de las dispersiones híbridas PU/PA preparadas de acuerdo con el procedimiento HD-M3

Dispersión híbrida	PUD, cantidad ¹⁾	Monómeros, cantidad	FG [%]	pH	LD [%]	Tamaño de partícula (HDC) [nm]
V24 ²⁾	PUD-1, 125 g	EHA, 42,0 g MMA, 8,0 g EHTG, 0,4 g	45,5	6,6	- ³⁾	70

(continuación)

Dispersión híbrida	PUD, cantidad ¹⁾	Monómeros, cantidad	FG [%]	pH	LD [%]	Tamaño de partícula [nm] (HDC)
V25	PUD-3, 97,75 g	EA, 37,5 g nBA, 12,5 g	43,7	7,2	80	- ³⁾
V26	PUD-1, 625 g	EHA, 141,25 g S, 108,75g g	45,2	6,3	86	102
V27	PUD-3, 97,75 g	EA, 37,5 g MMA, 12,5 g	39,1	7,1	80	- ³⁾
¹⁾ En caso que se haya alcanzado otro contenido de sólidos diferente al descrito en la receta HD-M3, se ajustaron de manera correspondiente las cantidades de agua indicadas en las adiciones y en el recipiente. La transformación de monómeros fue en todas las dispersiones > 99,5 %. ²⁾ Apartándose de la receta HD-M3, se renunció a la adición de Dissolvine® E-Fe-6 y se eligió un programa alternativo de calentamiento (en 2 h a 95 °C, entonces se mantuvo por 1 h). ³⁾ No determinado						

Pruebas técnicas de aplicación

Los adhesivos fueron esparcidos con una carga de aplicación de 60 g/m² sobre la lámina de PET Hostaphan® RN 36 como vehículo, y se secaron por 5 minutos 90 °C. El vehículo recubierto con adhesivo fue cortado en tiras de prueba con ancho de 25 mm.

a) Resistencia al pelado (Adhesión)

Para la determinación de la resistencia al pelado, sobre la superficie de prueba de acero (acero AFERA) se adhirieron las tiras de prueba con ancho de 25 mm y se las comprimió por una vez con un rodillo con un peso de 1 kg. Se insertaron luego las tiras de prueba con un extremo en la mandíbula superior de un aparato de prueba de tracción-elongación. Se retiraron de la superficie de prueba las tiras adhesivas con 300 mm/min bajo un ángulo de 180°, es decir las tiras adhesivas fueron curvadas y retiradas de manera paralela a la chapa de prueba y se midió el esfuerzo requerido para ello. La medida para la resistencia al pelado es la fuerza en N/25 mm, que surge como valor promedio de cinco mediciones. La resistencia al pelado fue determinada 24 horas después de la adhesión. Después de este tiempo, la fuerza de adhesión se ha formado completamente.

b) Resistencia al cizallamiento (cohesión)

Para la determinación de la resistencia al cizallamiento, se adhirieron las tiras de prueba con una superficie adherente de 12,5 x 12,5 mm sobre chapas de acero (acero AFERA), se presionaron por una vez con un rodillo pesado de 1 kg 1 y a continuación se cargaron colgando con un peso de 1 kg. Se determinó la resistencia al cizallamiento (cohesión) en clima normal (23° C; 50 % de humedad relativa) y a 70 °C. La medida para la resistencia al cizallamiento es el tiempo en horas hasta la caída del peso; se calculó en cada caso el promedio de cinco mediciones.

c) Prueba S.A.F.T. (resistencia al calor)

Se adhirieron las tiras de prueba con una superficie adherente de 12,5 x 12,5 mm sobre acero AFERA, se presionaron por 4 veces con un rodillo pesado de 2 kg y después de tiempo de contacto de por lo menos 16 horas de tiempo de contacto, se cargaron colgando con un peso de 1 kg. Durante la carga, partiendo de 23 °C se calentó continuamente con una tasa de 0,5 °C/ min. La temperatura de calentamiento alcanzada en la caída del peso es una medida de la estabilidad del pegante frente al calor. en cada caso se calculó el promedio de tres mediciones.

d) Prueba rápida (adherencia inmediata)

La determinación de la prueba rápida fue ejecutada de acuerdo con la determinación de la prueba de adherencia de la cinta, descrita como procedimiento de prueba FINAT no.9 (FTM 9) en el Manual Nr. 6 de FINAT: se sujetó una tira de prueba de 25 mm de ancho y por lo menos 175 mm de longitud, en forma de un lazo en ambos extremos en la mandíbula superior de un aparato de tracción-elongación, en lo cual la superficie de adherencia se muestra hacia afuera. A continuación se puso en contacto el extremo inferior del lazo con una placa de PE, que está alineada de manera perpendicular a la dirección de movimiento del aparato de tracción-elongación. Para ello se bajó el lazo con una velocidad de 300 mm/min sobre la placa de PE, hasta que se alcanzó una superficie de contacto de 25x25 mm.

después de ello se invirtió de inmediato la dirección de tracción y se separó de nuevo el material compuesto de unión con una velocidad de 300 mm/min. La medida para la prueba rápida es la fuerza máxima en N/25 mm, que ocurre durante la tracción hasta la completa separación del material compuesto de unión. En cada caso se calculó el valor promedio de 5 mediciones.

5 Evaluación del cuadro de ruptura observado

F = película libre de adherencia sobre el sustrato

A100 (A) = la capa adhesiva permanece completamente sobre la lámina base (ruptura de adhesión)

A0 = la capa adhesiva se despegue de la lámina base y pasa al sustrato (rebobina)

K = separación en la capa adhesiva sin despegarse de uno de los dos materiales (ruptura de cohesión)

10 K* = separación en la capa adhesiva sin despegarse de un material (ruptura de cohesión), el pegante no tiene adhesividad residual

MB = ruptura parcial o total de una lámina

Z = Ruidosa, la capa adhesiva se desconcha (ruido de castaño)

Tabla 7: Resultados clínicos de aplicación de las dispersiones PUD-1 a PUD-13 de poliuretano

PUD	Prueba rápida ¹⁾ [N/25mm] (Patrón de ruptura)	Resistencia al pelado ²⁾ [N/25mm] (Patrón de ruptura)	Resistencia al cizallamiento ³⁾ [h] (Patrón de ruptura)	Resistencia al cizallamiento ⁴⁾ [h] (Patrón de ruptura)	S.A.F.T. ⁵⁾ [° C]
PUD-1	0,4 (A)	33,6 (Z/F)	00,5 (K)	0,07 (K)	53
PUD-2	0,1 (A)	21,8 (A)	25,7 (K*)	0,3 (K*)	93
PUD-3	0,6 (A)	60,8 (K/Z)	00,2 (K)	0,05 (K)	53
PUD-4	0,6 (A)	112,6 (MB)	00,6 (K)	0,07 (K)	51
PUD-5	0,7 (A)	16,3 (K)	<0,02 (K)	<0,02 (K)	34
PUD-6	0,0 (A)	00,1 (F)	<0,02 (F)	<0,02 (F)	31
PUD-7	0,2 (A)	16,4 (A)	09,1 (K*)	0,08 (K*)	65
PUD-8	0,7 (A)	38,9 (K/A0)	00,6 (K)	0,07 (K)	52
PUD-9	0,1 (A)	03,4 (A)	>100	1,1 (K*)	101
PUD-10	6,7 (K)	02,8 (K)	<0,02 (K)	<0,02 (K)	30
PUD-11	6,0 (Z)	14,1 (K)	<0,02 (K)	<0,02 (K)	31

(continuación)

PUD	Prueba rápida ¹⁾ [N/25mm] (Patrón de ruptura)	Resistencia al pelado ²⁾ [N/25mm] (Patrón de ruptura)	Resistencia al cizallamiento ³⁾ [h] (Patrón de ruptura)	Resistencia al cizallamiento ⁴⁾ [h] (Patrón de ruptura)	S.A.F.T. ⁵⁾ [° C]
PUD-12	<0,1 (A)	<0,1 (A)	- ⁶⁾	- ⁶⁾	- ⁶⁾
PUD-13	<0,1 (A)	<0,1/A	- ⁶⁾	- ⁶⁾	- ⁶⁾
¹⁾ prueba rápida en polietileno ²⁾ resistencia al pelado sobre acero ³⁾ resistencia al cizallamiento en clima normal (23° C; 50 % humedad relativa) ⁴⁾ resistencia al cizallamiento a 70° C ⁵⁾ estabilidad frente al calor S.A.F.T. ⁶⁾ ninguna prueba posible, puesto que no es adherente					

Tabla 8: resultados técnicos de aplicación de diferentes dispersiones híbridas (PUD en base a PPG, PU/PA = 50:50) con Tg variable.

Dispersión híbrida	Tg [° C] de Fox	Prueba rápida ¹⁾ [N/25mm] (Patrón de ruptura)	Resistencia al pelado ²⁾ [N/25mm] (Patrón de ruptura)	Resistencia al cizallamiento ³⁾ [h] (Patrón de ruptura)	Resistencia al cizallamiento ⁴⁾ [h] (Patrón de ruptura)	S.A.F.T. ⁵⁾ [° C]
1	- 44	0,9 (A)	11,4 (A)	42,1 (F)	>100	162
2	- 42	0,9 (A)	11,0 (A)	>100	>100	168
3	- 24	1,3 (A)	16,2 (A)	>100	>100	150
4	- 14	0,9 (A)	15,6 (A)	93,4	11,9	174
5	- 8	1,5 (A)	15,6 (A)	>100	>100	170
6	- 8	2,2 (A)	24,8 (A)	>100	29,4	162
7	- 6	1,5 (A)	18,8 (A)	>100	>100	152
8	+ 6	0,8 (A)	18,7 (A)	28,5	36,2	170
9	+ 14	1,0 (A)	18,3 (A)	>100	79,7	172
10	+ 22	0,5 (A)	20,5 (A)	>100		171
11 ^{a,b)}	+ 22	0,3 (A)	23,23 (A)	>100	>100	>180
12 ^{a)}	+ 22	0,7 (A)	21,2 (A)	25,4 (A)	>100	>180
13	+ 39	0,2 (A)	6,4 (A)	>100		175
V14	+ 69	<0,1 (A)	<0,1 (A)	- ⁶⁾	- ⁶⁾	- ⁶⁾

Dispersión híbrida	Tg [° C] de Fox	Prueba rápida ¹⁾ [N/25mm] (Patrón de ruptura)	Resistencia al pelado ²⁾ [N/25mm] (Patrón de ruptura)	Resistencia al cizallamiento ³⁾ [h] (Patrón de ruptura)	Resistencia al cizallamiento ⁴⁾ [h] (Patrón de ruptura)	S.A.F.T. ⁵⁾ [° C]
V15	+ 105	<0,1 (A)	<0,1 (A)	- ⁶⁾	- ⁶⁾	- ⁶⁾
a) variante de PUD, b) Variante con iniciador RedOx alternante 1) prueba rápida en polietileno 2) resistencia al pelado sobre acero 3) resistencia al cizallamiento en clima normal (23° C; 50 % humedad relativa) 4) resistencia al cizallamiento a 70° C 5) estabilidad frente al calor S.A.F.T. 6) ninguna prueba posible, puesto que no era adherente						

Tabla 9: Resultados técnicos de aplicación de diferentes dispersiones híbridas con en cada caso polietilacrilato puro en la fracción de acrilato (Tg de Fox = - 8 ° C); variación de la relación PU/PA, número de ácido del PUD así como agentes y grado de neutralización.

Dispersión híbrida	PUD, Menge	Prueba rápida ¹⁾ [N/25mm] (Patrón de ruptura)	Resistencia al pelado ²⁾ [N/25mm] (Patrón de ruptura)	Resistencia al cizallamiento ³⁾ [h] (Patrón de ruptura)	Resistencia al cizallamiento ⁴⁾ [h] (Patrón de ruptura)	S.A.F.T. ⁵⁾ [° C]
16	PUD-1, 30 %	1,6 (A)	14,9 (A)	5,9	0,5	172
5	PUD-1, 50 %	1,5 (A)	15,6 (A)	>100	>100	170
17	PUD-1, 70 %	0,7 (A)	20,9 (A)	42,2	14,7	162
18	PUD-2, 50 %	1,0 (A)	19,0 (A)	>100	069	168
19	PUD-3, 30 %	1,4 (A)	15,8 (A)	10,9	100	>180
20	PUD-3, 50 %	0,9 (A)	22,8 (A)	100	100	>180
21	PUD-3, 70 %	0,7 (A)	22,8 (A)	34,9	1,1	176
22	PUD-4, 40 %	1,3 (A)	17,6 (A)	55,3	100	176
23	PUD-4, 50 %	0,1 (A)	14,2 (A)	73,5	28,8	143

5

Tabla 10: Resultados técnicos de aplicación de diferentes dispersiones híbridas en "forma de operar en lote" (PUD en base a PPG, PU/PA = 50:50).

ES 2 809 559 T3

Dispersión híbrida	Tg de Fox [° C]	Prueba rápida ¹⁾ [N/25mm] (Patrón de ruptura)	Resistencia al pelado ²⁾ [N/25mm] (Patrón de ruptura)	Resistencia al cizallamiento ³⁾ [h] (Patrón de ruptura)	Resistencia al cizallamiento ⁴⁾ [h] (Patrón de ruptura)	S.A.F.T. ⁵⁾ [° C]
V24	- 42	4,3 (A)	42,9 (K)	0,05 (K)	0,02 (K)	035
V25	- 18	0,7 (A)	17,6 (A)	1,9 (K)	0,2 (K)	115
V26	- 8	3,0 (A)	22,0 (A)	3,0 (K)	0,1 (K)	098
V27	+ 13	0,6 (A)	20,8 (A)	7 (K)	0,5 (K)	127
¹⁾ prueba rápida en polietileno ²⁾ resistencia al pelado sobre acero ³⁾ resistencia al cizallamiento en clima normal (23° C; 50 % humedad relativa) ⁴⁾ resistencia al cizallamiento a 70 °C ⁵⁾ estabilidad frente al calor S.A.F.T. ⁶⁾ ninguna prueba posible, puesto que no era adherente						

Tabla 11: Resultados técnicos de aplicación de diferentes dispersiones híbridas (PU/PA = 50:50) con variación del componente de polirol del PUD.

Dispersión híbrida	Tg de Fox [° C]	Componente de polirol	Prueba rápida ¹⁾ [N/25mm] (Patrón de ruptura)	Resistencia al pelado ²⁾ [N/25mm] (Patrón de ruptura)	Resistencia al cizallamiento ³⁾ [h] (Patrón de ruptura)	Resistencia al cizallamiento ⁴⁾ [h] (Patrón de ruptura)	S.A.F.T. ⁵⁾ [° C]
2	- 42	Poliéter (PPG)	0,9 (A)	11,0 (A)	>100	>100	168
5	- 8		1,5 (A)	15,6 (A)	>100	>100	170
V28	- 42	Poliéster alifát.	12,2 (A)	11,4 (K)	0,05 (K)	0,01 (K)	47
V29	- 8		14,2 (Z)	17,8 (K)	0,03 (K)	0,03 (K)	36
V30	- 42	Poliéster aromát.	1,3 (A)	19 (A)	1,1 (F)	0,1 / (K*)	80
V31	- 8		0,9 (A)	10,4 (A)	4 (F)	0,08 (K*)	68
V32	- 42	Poliéster con díim. de ácidos grasos	1,7 (A)	16 (A)	5,2 (F)	0,1 (K)	86
V33	- 8		1,6 (A)	26,7 (A)	2,2 (F)	0,1 (K)	71
V34	- 42	Policarbonato alifát.	0,2 (A)	3,9 (A)	>100	0,08 (A)	120
V35	- 8		0,6 (A)	7,4 (A)	30,7 (F)	0,3 (F)	116

¹⁾ prueba rápida en polietileno

²⁾ resistencia al pelado sobre acero

³⁾ resistencia al cizallamiento en clima normal (23 ° C; 50 % humedad relativa)

⁴⁾ resistencia al cizallamiento a 70° C

⁵⁾ estabilidad frente al calor S.A.F.T.

⁶⁾ ninguna prueba posible, puesto que no era adherente

Tabla 12: resultados técnicos de aplicación de diferentes dispersiones híbridas (PU/PA = 50:50) con variación de la masa molar de PUD

Dispersión híbrida	Fox-Tg de Fox [° C]	Masa molar de PUD	Prueba rápida ¹⁾ [N/25mm] (Patrón de ruptura)	Resistencia al pelado ²⁾ [N/25mm] (Patrón de ruptura)	Resistencia al cizallamiento ³⁾ [h] (Patrón de ruptura)	Resistencia al cizallamiento ⁴⁾ [h] (Patrón de ruptura)	S.A.F.T. ⁵⁾ [° C]
2	- 42	Media	0,9 (A)	11,0 (A)	>100	>100	168
5	- 8		1,5 (A)	15,6 (A)	>100	>100	170
V36	- 42	Baja	26,0 (Z)	12 (K)	<0,02 (K)	<0,02 (K)	33
V37	- 8		24,2 (Z)	14,6 (K)	<0,02 (K)	<0,02 (K)	33
V38	- 42	Baja	01,2 (A)	13,0 (A)	1,2 (K)	0,08 (K)	84
V39	- 8		1,1 (A)	13,2 (A)	2,4 (A0)	0,1 (K)	76
V40	- 42	Alta/entrecruzada	0,2 (A)	0,4 (F)	0,1 (A)	2,2 (A)	> 100
V41	- 8		0,1 (A)	2,8 (A)	0,1 (A)	> 100	> 100
V42	- 42	Alta/entrecruzada	<0,1 (A)	<0,1 (A)			
V43	- 8		<0,1 (A)	<0,1 (A)			

¹⁾ prueba rápida en polietileno

²⁾ resistencia al pelado sobre acero

³⁾ resistencia al cizallamiento en clima normal (23 ° C; 50 % humedad relativa)

⁴⁾ resistencia al cizallamiento a 70° C

⁵⁾ estabilidad frente al calor S.A.F.T.

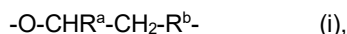
⁶⁾ ninguna prueba posible, puesto que no era adherente

REIVINDICACIONES

1. Uso de una dispersión acuosa para la fabricación de pegantes, en el que la dispersión acuosa de polímeros es obtenible mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

A) preparación de una dispersión acuosa de al menos un poliuretano PU esencialmente no entrecruzado, en forma de partículas dispersas de poliuretano,

en la que el poliuretano PU es obtenible mediante una polimerización de compuestos PU-M que forman poliuretano, que contienen al menos un diol PU-M2, que exhibe al menos un grupo polialquilen C_2-C_{14} éter, que exhibe al menos una unidad de la fórmula (i)



en la que

R^a representa hidrógeno o alquilo C_1-C_{12} ,

R^b representa un enlace o alquilen C_1-C_3 ,

en la que R^a no representa hidrógeno cuando R^b es un enlace, y en la que el PU no exhibe esencialmente enlaces dobles con insaturación etilénica y exhibe una fracción de gel de $< 20 \%$;

B) Polimerización por radicales de una composición de monómero PA-M de compuestos con insaturación etilénica polimerizables por radicales, que comprenden como componente principal al menos un compuesto monomérico con insaturación etilénica, que exhibe una solubilidad en agua de $< 60 \text{ g/l}$ a 20°C y 100 kPa , en la que la composición de monómeros exhibe una temperatura teórica de transición vítrea de acuerdo con Fox de máximo 50°C , en la dispersión acuosa del al menos un poliuretano PU, en la que la cantidad principal de la composición de monómero PA-M es añadida en el curso de la polimerización a la dispersión acuosa del al menos un poliuretano PU.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el poliuretano PU es obtenible mediante una polimerización de compuestos PU-M que forman poliuretano, consistente en al menos 98% en peso de:

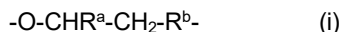
a) al menos un componente PU-M1 de isocianato, que comprende:

a1) al menos un compuesto PU-M1a de diisocianato y

a2) dado el caso al menos un compuesto PU-M1b de isocianato diferente de PU-M1a, que exhibe más de 2 grupos isocianato por molécula,

b) al menos un componente de di- o polioliol, que comprende:

b1) al menos un diol PU-M2, que exhibe al menos un grupo poli-alquilen C_2-C_{14} éter, el cual exhibe al menos una unidad de la fórmula (i)



en la que

R^a representa hidrógeno o alquilo C_1-C_{12} ,

R^b representa un enlace o alquilen C_1-C_3 ,

en la que R^a no representa hidrógeno cuando R^b es un enlace,

b2) dado el caso uno o varios componentes PU-M3 de diol- o polioliol diferentes de PU-M2, que son elegidos de entre

- compuestos PU-M3a de diol- y polioliol poliméricos y oligoméricos saturados alifáticos y

- compuestos PU-M3b de diol de bajo peso molecular, alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos con una masa molar menor que 400 g/mol ,

c) dado el caso al menos un componente PU-M4, que exhibe al menos un grupo polar y al menos un grupo reactivo frente a isocianato,

d) dado el caso uno o varios componentes PU-M5, diferentes de los componentes a) a c), que exhibe al menos un grupo reactivo frente a isocianato.

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2,

en el que los compuestos PU-M que forman poliuretano comprenden:

- 5 a) 5 a 40 % en peso, preferiblemente 10 a 25 % en peso de al menos un componente PU-M1 de isocianato, referido a la masa total de los compuestos PU-M,
- b1) 45 a 100 % en peso, preferiblemente 70 a 99,5 % en peso referido a la masa total de los compuestos PU-M2, PU-M3, PU-M4 y PU-M5, de al menos un componente PU-M2 de diol,
- b2) 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 15 % en peso referido a la masa total de los compuestos PU-M2, PU-M3, PU-M4 y PU-M5, de al menos un componente PU-M3 de diol o de polioliol,
- c) 0 a 15 % en peso, preferiblemente 0,5 a 10 % en peso, referido a la masa total de los compuestos PU-M2, PU-M3, PU-M4, PU-M5, de al menos un componente PU-M4,
- 10 d) 0 a 10 % en peso, preferiblemente 0 a 5 % en peso, referido a la suma de los compuestos PU-M2, PU-M3, PU-M4, PU-M5, de compuestos PU-M5 diferentes de los componentes a) a c).

4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente PU-M1 de isocianato contiene como constituyente principal al menos un compuesto PU-M1a de diisocianato, que es elegido de entre compuestos de diisocianato con 4 a 60 átomos de C.

- 15 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el diol PU-M2 exhibe al menos un grupo poli-alquilen C₂-C₁₄ éter, que exhibe al menos una unidad de la fórmula (i)



en la que

- 20 R^a representa alquilo C₁-C₁₂,

R^b representa un enlace o alquilen C₁-C₃.

6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que los compuestos PU-M3a son elegidos de entre polieterdioles, polieterpolioles, poliesterdioles, poliesterpolioles, policarbonatodioles y policarbonatopolioles alifáticos diferentes de PU-M2 o en el que los compuestos PU-M3b son elegidos de entre alcano C₂-C₁₀ dioles y alqueno C₂-C₁₀ dioles no ramificados y ramificados.
- 25

7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

- en el que los compuestos PU-M4 son elegidos de entre compuestos que exhiben uno o varios grupos reactivos frente a NCO, que son elegidos de entre hidroxí, tiol, amina primaria y amina secundaria y exhiben al menos un grupo polar, el cual es elegido de entre sales de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácido sulfúrico, semiésteres de ácido sulfúrico, ácidos fosfóricos, semiésteres de ácido fosfórico y ácidos fosfónicos u óxido de polietileno y copolímeros de óxido de polietileno, preferiblemente cerrados una vez con grupos terminales.
- 30

8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

en el que el poliuretano PU exhibe al menos uno de los siguientes rasgos:

- el poliuretano PU exhibe menos que 0,1 mol/kg de enlaces con insaturación etilénica,
- 35 - el poliuretano exhibe un promedio ponderado M_w de masa molar en el intervalo de 10.000 a 500.000 g/mol,
- el poliuretano PU es esencialmente libre de gel,
- el poliuretano PU exhibe un grado de entrecruzamiento menor que 1 %.

9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el poliuretano PU exhibe menos que 2 % en peso, referido al peso total del poliuretano, de grupos urea.

10. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición de monómero PA-M contiene al menos 30 % en peso, preferiblemente al menos 50% referido al peso total de PA-M, de al menos un monómero PA-M1, el cual es elegido de entre alquil C₁-C₂₀ ésteres de ácido acrílico, alquil C₁-C₂₀ ésteres de ácido metacrílico y mezclas de ellos, o en el que la composición de monómero PA-M contiene los siguientes componentes:
- 40

- a) 30 a 100 % en peso, preferiblemente 50 a 100 % en peso referido a la masa total de la composición de monómero PA-M, de al menos un monómero PA-M1;
- 45

b) 0 a 70 % en peso, preferiblemente 0 a 50 % en peso referido a la masa total de la composición de monómero PA-M, de al menos un monómero PA-M2, que es elegido de entre compuestos vinilaromáticos, vinilésteres de ácidos C₁-C₁₂ carboxílicos saturados, ramificados y no ramificados y alquenos C₄-C₈ con dos insaturaciones,

ramificados y no ramificados.

11. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la dispersión acuosa de polímeros exhibe al menos uno de los siguientes rasgos:

- 5 - la temperatura vítrea teórica del polímero, que está constituido por la composición de monómero PA-M, es de máximo 50 °C y está en particular en el intervalo de -50 a +30 °C.
- la relación en peso del poliuretano PU a los monómeros PA-M polimerizados está en el intervalo de 5:95 a 95:5, en particular en el intervalo de 30:70 a 70:30
- las partículas de polímero exhiben un tamaño promedio de partícula, valor z promedio medido por dispersión dinámica de luz, de 0,01 a 2,0 µm, preferiblemente de 0,02 a 0,4 µm.

10 12. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción en la etapa B) ocurre de modo que

B1) primero se añade a la dispersión acuosa de poliuretano PU una parte del iniciador de polimerización y una parte de la composición de monómero PA-M y se inicia la polimerización,

15 B2) después de polimerización al menos parcial de los monómeros de la composición de monómero PA-M presentes en la dispersión, se añade más composición de monómero PA-M.

13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la adición en la etapa B2) ocurre de manera continua.

14. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la polimerización de la composición de monómero PA-M es ejecutada en presencia de un iniciador de polimerización, que comprende al menos un metal de transición.

20 15. Uso de una dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14 como adhesivo para la preparación de etiquetas adhesivas, cintas adhesivas, tiritas, vendas y láminas autoadhesivas.

16. Artículo adhesivo, en el que por lo menos una parte de una superficie de sustrato está recubierta usando una dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14.