



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 298 268**

51 Int. Cl.:
C08G 83/00 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01974478 .8**
86 Fecha de presentación : **11.10.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1337577**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2003**

54 Título: **Composiciones acuosas de revestimiento de moléculas hiperramificadas.**

30 Prioridad: **14.10.2000 GB 0025211**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

73 Titular/es: **DSM IP Assets B.V.**
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es: **Overbeek, Gerardus, Cornelis;**
Tennebroek, Ronald;
Martin, Emilio y
Steenwinkel, Pablo

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 298 268 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

Composiciones acuosas de revestimiento de moléculas hiperramificadas.

5 La invención se refiere a ciertas composiciones acuosas macromoleculares reticulables a la temperatura ambiente e hiperramificadas estables al almacenamiento que, entre otras cosas, proporcionan recubrimientos que tienen tiempo abierto y de borde húmedo mejorados así como tiempos no pegajosos y exentos de polvo satisfactorios.

10 Una necesidad general cuando se aplica un recubrimiento decorativo o protector a un sustrato es la posibilidad de reparar las irregularidades en el recubrimiento todavía húmedo después que ha transcurrido cierto tiempo, por ejemplo por reaplicación a brocha sobre un sustrato húmedo recién recubierto, o por aplicación de una cantidad adicional de la composición de recubrimiento sobre un sustrato previamente recubierto, sea sobre el área principal del recubrimiento o sobre un borde del recubrimiento o incluso la incorporación por mezcla de una gota en el recubrimiento sin afectar negativamente a la fusión completa de cualesquiera límites en la proximidad de la irregularidad reparada.
15 Tradicionalmente, se utilizan composiciones que contienen polímeros aglomerantes disueltos en disolventes orgánicos y los disolventes orgánicos se emplean para modificar las características de secado de la composición aplicada como recubrimiento. Por ejemplo, materiales alquídicos basados en disolventes orgánicos con un tiempo abierto de 30 a 45 minutos están disponibles en el mercado decorativo del bricolaje, DIY. No obstante, la desventaja de los recubrimientos basados en disolventes orgánicos es la naturaleza tóxica e inflamable de tales disolventes, y la contaminación y el olor causados durante la evaporación así como el coste relativamente alto de los disolventes orgánicos.
20

Así pues, con la preocupación continuada acerca del uso de composiciones de recubrimiento basadas en disolventes orgánicos, se ha sentido desde hace largo tiempo la necesidad de una composición acuosa de recubrimiento con propiedades comparables a las que puedan alcanzarse utilizando composiciones basadas en disolventes orgánicos.
25

Lamentablemente, las composiciones acuosas de recubrimiento de polímeros conocidas actualmente en la técnica no ofrecen una combinación de propiedades de secado que pudiera hacerlas totalmente comparables (o incluso superiores a) los recubrimientos basados en disolventes, y en particular no proporcionan tiempos abiertos y de borde húmedo deseablemente largos (como se ha expuesto anteriormente y también más adelante) junto con tiempos no pegajosos deseablemente cortos (expuestos más adelante).
30

Así, muy frecuentemente, las composiciones de recubrimiento de polímero de base acuosa emplean polímeros dispersados de peso molecular alto como sus materiales aglomerantes. Esto da como resultado, entre otras cosas, un tiempo de borde húmedo corto cuando la composición de recubrimiento se seca debido a que las partículas de polímero dispersadas tienden a fusionarse en la región del borde de un recubrimiento aplicado muy poco tiempo después que se ha aplicado un recubrimiento húmedo (debido probablemente a que se ha alcanzado la fracción de empaquetamiento máximo de las partículas de polímero) para formar una película continua, y dado que el polímero de esta película tiene viscosidad elevada debido a su peso molecular alto, el tiempo de solapamiento (es decir de borde húmedo) de la composición es deficiente.
35
40

Se ha demostrado por medidas de viscosidad realizadas durante el secado que las emulsiones alquídicas existentes tienen un pico de inversión de fase de alta viscosidad durante el secado. (La inversión de fase se define como la transición desde un aglomerante en una fase acuosa continua a agua en una fase continua de aglomerante, que ocurre durante el secado). La consecuencia es una dificultad en la reaplicación que comienza unos pocos minutos después de la aplicación del recubrimiento.
45

Es sabido, por la técnica anterior, que un tiempo de borde húmedo o tiempo abierto más largo puede alcanzarse por utilización de oligómeros acuosos de tipo solución (US 4552908) que pueden diluirse con grandes cantidades de uno o más disolventes orgánicos a fin de crear una fase continua de viscosidad baja durante el secado de la película. Sin embargo, estos sistemas tienen contenidos elevados de Disolventes Orgánicos Volátiles (VOC's) y son por regla general inaceptablemente sensibles al agua.
50

El tiempo abierto puede prolongarse también utilizando supresores de evaporación (tales como v.g. eicosanol), como se describe por ejemplo en el documento EP 210747. Sin embargo, la sensibilidad al agua es también un problema en este caso. Además, el tiempo abierto de borde húmedo se mejora insuficientemente por la utilización de tales supresores de evaporación.
55

Por la bibliografía se conoce también que el tiempo abierto se prolonga fácilmente por la utilización de contenidos bajos de sólidos en las composiciones acuosas de polímero, pero esto da generalmente como resultado la necesidad de aplicar muchas capas de pintura (para una opacidad satisfactoria). Adicionalmente, el tiempo de borde húmedo se ve por lo general influenciado sólo moderadamente por la reducción del contenido de sólidos de una composición acuosa de recubrimiento con agua.
60

Pueden alcanzarse tiempos más largos para la reparación de irregularidades por el empleo de composiciones acuosas de recubrimiento en las cuales los polímeros aglomerantes tienen viscosidades muy bajas. Sin embargo, hasta ahora, un problema con tales aglomerantes polímeros de viscosidad baja es que los recubrimientos resultantes tienen una velocidad de secado lenta, dando como resultado que el recubrimiento se mantenga pegajoso durante un tiempo inaceptablemente largo. Un recubrimiento debería secar también con suficiente rapidez para evitar la adherencia del
65

ES 2 298 268 T3

polvo y asegurar que el recubrimiento se vuelve rápidamente impermeable (en el caso de aplicaciones al exterior), y como se ha expuesto anteriormente se vuelve rápidamente no pegajoso y suficientemente duro.

De hecho, la dificultad en el desarrollo de composiciones acuosas de recubrimiento de polímero que tienen una combinación deseable de propiedades de secado cuando se aplican sobre un sustrato ha sido expuesta particularmente en una entrevista reciente concedida por el Profesor Rob van der Linde (Profesor de Tecnología de los Recubrimientos, Universidad de Tecnología, Eindhoven, Países Bajos) y por Kees van der Kolk (Sigma Coatings) y publicada en "Intermediar" 10.06.1999, 35 (23), páginas 27-29). En esta entrevista, concerniente a pinturas respetuosas con el medio ambiente, se describe el problema de la aplicación de pinturas acuosas cuando incluso el pintor profesional dispone de un tiempo insuficiente para corregir cualesquiera irregularidades en caso necesario. Esto está en contraste (en la entrevista) con las pinturas basadas en disolventes (v.g. las pinturas alquídicas) que pueden trabajarse durante un tiempo mucho más largo pero presentan la desventaja de que los disolventes orgánicos, que forman un componente principal de tales composiciones, son tóxicos y caros. En la entrevista se menciona también que, en los años venideros, tres universidades cooperarán en un proyecto para resolver las desventajas de secado de las pinturas acuosas. Así pues, esta entrevista hace resaltar la necesidad y conveniencia actual y continuada de conseguir composiciones acuosas de recubrimiento de polímeros que tengan propiedades de secado mejoradas.

El tiempo abierto para una composición de recubrimiento es, resumidamente, el periodo de tiempo que la superficie principal (el grueso) de un recubrimiento acuoso aplicado se mantiene modificable después que el mismo ha sido aplicado a un sustrato, en el sentido de que durante este periodo es posible la reaplicación o la aplicación de más recubrimiento a brocha sobre el área principal de un sustrato húmedo recién recubierto sin causar defectos tales como marcas de brocha en el recubrimiento secado final. (Una definición más formal de tiempo abierto se proporciona más adelante en esta memoria descriptiva).

El tiempo de borde húmedo para una composición de recubrimiento es el periodo de tiempo que la región del borde de un recubrimiento acuoso aplicado se mantiene modificable después que la misma ha sido aplicada a un sustrato, en el sentido de que durante este periodo es posible la reaplicación a brocha o aplicación de más recubrimiento sobre la región del borde de un sustrato húmedo recién recubierto sin causar defectos tales como líneas de superposición en el recubrimiento secado final. (Una definición más formal de tiempo de borde húmedo se proporciona más adelante en esta memoria descriptiva).

El documento US 5418301 describe una macromolécula dendrítica poliéster que comprende una molécula central de polioli que está extendida con moléculas funcionales que poseen grupos ácido carboxílico que llevan grupos funcionales hidroxilo para proporcionar cierto número de generaciones. La molécula dendrítica hidroxil-funcional resultante se hace reaccionar luego con ácido graso insaturado y se dispersa en agua. Sin embargo, la composición resultante no proporciona el balance de propiedades requerido de un tiempo abierto satisfactorio y un tiempo de borde húmedo satisfactorio y mantener todavía tiempos exentos de polvo y tiempos no pegajosos satisfactorios.

Los autores de la presente invención han inventado ahora composiciones acuosas de recubrimiento de polímero que tienen una combinación muy ventajosa de propiedades de secado, particularmente en lo que respecta a tiempo abierto, tiempo de borde húmedo, tiempo no pegajoso y tiempo exento de polvo como se ha expuesto anteriormente, y que (sorprendentemente, teniendo en cuenta los comentarios de van der Linde y van der Kolk) evitan los inconvenientes de las composiciones disponibles actualmente.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición acuosa de recubrimiento reticulable a la temperatura ambiente que comprende una o más macromoléculas reticulables hiperramificadas dispersables en agua y uno o más polímeros dispersados, en donde dicha composición cuando se seca para formar un recubrimiento tiene las propiedades siguientes:

- i) un tiempo abierto de al menos 20 minutos a $23 \pm 2^\circ\text{C}$;
- ii) un tiempo de borde húmedo de al menos 10 minutos a $23 \pm 2^\circ\text{C}$;
- iii) un tiempo no pegajoso de ≤ 15 horas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$;
- iv) un tiempo exento de polvo de ≤ 5 horas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$;
- v) 0 a 25% en peso de co-disolvente en peso de la composición; y
- vi) una viscosidad en equilibrio de ≤ 5.000 Pa.s, para cualquier contenido de sólidos cuando se seca en el intervalo de 20 a 55% en peso de la composición, utilizando cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $9 \pm 0,5$ a $90 \pm 0,5$ s^{-1} y a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

El tiempo abierto se define más formalmente como el periodo de tiempo máximo, utilizando el método de ensayo, en las condiciones especificadas descritas en esta memoria, en el cual cualquier brocha que lleve la composición acuosa de la invención puede aplicarse al área principal de un recubrimiento de la composición acuosa de la invención, después de lo cual el recubrimiento fluye de nuevo para dar como resultado una capa de película homogénea.

ES 2 298 268 T3

Preferiblemente, el tiempo abierto es al menos 25 minutos, más preferiblemente al menos 30 minutos y muy preferiblemente al menos 35 minutos.

5 El tiempo de borde húmedo se define más formalmente como el periodo de tiempo máximo, utilizando el método de ensayo, en las condiciones especificadas descritas en esta memoria, en el cual una brocha que lleva la composición acuosa de la invención puede aplicarse a la región del borde de un recubrimiento de la composición acuosa de la invención, después de lo cual el recubrimiento fluye de nuevo sin dejar línea de superposición alguna dando como resultado una capa de película homogénea.

10 Preferiblemente, el tiempo de borde húmedo es al menos 12 minutos, más preferiblemente al menos 15 minutos, todavía más preferiblemente al menos 18 minutos, especialmente al menos 20 minutos y muy especialmente al menos 30 minutos.

15 El proceso de secado puede dividirse en cuatro etapas, a saber el periodo de tiempo necesario para obtener recubrimientos exentas de polvo, no pegajosos, susceptibles de lijado y duros al tacto utilizando los métodos de ensayo descritos en esta memoria.

20 Preferiblemente, el Tiempo exento de polvo es ≤ 4 horas, más preferiblemente ≤ 2 horas y muy preferiblemente ≤ 50 minutos.

Preferiblemente, el tiempo no pegajoso es ≤ 12 horas, más preferiblemente ≤ 10 horas y muy preferiblemente ≤ 8 horas.

25 Preferiblemente, el tiempo duro al tacto es ≤ 48 horas, más preferiblemente ≤ 24 horas, muy preferiblemente ≤ 16 horas y especialmente ≤ 10 horas.

Preferiblemente, el recubrimiento resultante es susceptible de lijado en 72 horas, más preferiblemente en 48 horas, todavía más preferiblemente en 24 horas y especialmente en 16 horas.

30 Un co-disolvente como es bien conocido en la técnica de los recubrimientos, es un disolvente orgánico empleado en una composición acuosa para mejorar las características de secado de la misma; el co-disolvente puede incorporarse en el disolvente o utilizarse durante la preparación de la o las macromoléculas hiperramificadas o puede haberse añadido durante la formulación de la composición acuosa.

35 La viscosidad en equilibrio de la composición acuosa de recubrimiento cuando se mide en las condiciones que se han descrito arriba, es un método adecuado para ilustrar las características de secado de la composición acuosa de recubrimiento. Por la viscosidad en equilibrio de una composición acuosa a una tasa de cizallamiento y un contenido de sólidos particulares, se entiende la viscosidad medida cuando la composición acuosa se ha sometido a la tasa de cizallamiento durante un tiempo suficientemente largo para asegurar que la medida de viscosidad ha alcanzado un valor constante.

40 Si la composición debe mantenerse susceptible de aplicación a brocha y modificable durante el secado de tal modo que la misma tenga el tiempo abierto y el tiempo de borde húmedo deseados, es necesario que su viscosidad en equilibrio no exceda de límites definidos durante el proceso de secado y por tanto a lo largo de una gama de contenidos de sólidos. De acuerdo con ello, la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas dispersables en agua que se utilizan en esta invención no proporcionan un ciclo de viscosidad con inversión de fase significativo, si acaso, durante el proceso de secado cuando el sistema se invierte desde uno en el cual el agua es la fase continua a otro en el cual la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas dispersables en agua es la fase continua.

50 La tasa de cizallamiento para medir la viscosidad en equilibrio es preferiblemente cualquier tasa de cizallamiento comprendida en el intervalo de $0,9 \pm 0,05$ a 90 ± 5 s^{-1} , más preferiblemente cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $0,09 \pm 0,005$ a 90 ± 5 s^{-1} .

55 Preferiblemente, la viscosidad en equilibrio de la composición acuosa de recubrimiento de la invención es ≤ 3.000 Pa.s, más preferiblemente ≤ 1.500 Pa.s, todavía más preferiblemente ≤ 500 Pa.s, especialmente ≤ 100 Pa.s y muy especialmente ≤ 50 Pa.s, cuando se mide como se ha definido arriba.

60 Preferiblemente, la composición de la invención tiene una viscosidad en equilibrio ≤ 5.000 Pa.s cuando se mide utilizando cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $0,09 \pm 0,005$ a 90 ± 5 s^{-1} , y una viscosidad en equilibrio de ≤ 3.000 Pa.s cuando se mide utilizando cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $0,9 \pm 0,05$ a 90 ± 5 s^{-1} , y una viscosidad en equilibrio de ≤ 1.500 Pa.s cuando se mide utilizando cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $9 \pm 0,5$ a 90 ± 5 s^{-1} , para cualquier contenido de sólidos cuando se seca en el intervalo de 20 a 55% en peso de la composición y a $23 \pm 2^\circ C$.

65 Más preferiblemente, la composición de la invención tiene una viscosidad en equilibrio de ≤ 3.000 Pa.s cuando se mide utilizando cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $0,09 \pm 0,005$ a 90 ± 5 s^{-1} , y una viscosidad en equilibrio de ≤ 1.500 Pa.s cuando se mide utilizando cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $0,9 \pm 0,05$ a 90 ± 5 s^{-1} , y una viscosidad en equilibrio de ≤ 500 Pa.s cuando se mide utilizando cualquier tasa de cizallamiento en

ES 2 298 268 T3

el intervalo de $9 \pm 0,5$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$, para cualquier contenido de sólidos cuando se seca en el intervalo de 20 a 55% en peso de la composición y a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Muy preferiblemente, la composición de la invención tiene una viscosidad en equilibrio de $\leq 1.500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ cuando se mide utilizando cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $0,09 \pm 0,005$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$, y una viscosidad en equilibrio de $\leq 200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ cuando se mide utilizando cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $0,9 \pm 0,05$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$, y una viscosidad en equilibrio de $\leq 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ cuando se mide utilizando cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $9 \pm 0,5$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$, para cualquier contenido de sólidos cuando se seca en el intervalo de 20 a 55% en peso de la composición y a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Preferiblemente, el contenido de sólidos de la composición acuosa de recubrimiento cuando se determina la viscosidad en equilibrio está comprendido en el intervalo de 20 a 60%, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 65%, todavía más preferiblemente en el intervalo de 20 a 70%, y especialmente en el intervalo de 20 a 75% en peso de la composición.

Preferiblemente, el equilibrio de la composición de la invención es $\leq 5.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, más preferiblemente $\leq 3.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ cuando se mide utilizando cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $0,9 \pm 0,05$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$, más preferiblemente utilizando cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $0,09 \pm 0,005$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$; después de un aumento de 12%, preferiblemente de 15% y muy preferiblemente de 18% en el contenido de sólidos en peso de la composición.

Un aumento de 12% en el contenido de sólidos en peso de la composición significa por ejemplo ir desde un contenido de sólidos de 35 a 47% en peso de la composición.

En una realización preferida de la presente invención, dicha o dichas moléculas hiperramificadas tienen una viscosidad de la solución $\leq 150 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, como se determina a partir de una solución con 80% en peso de sólidos de la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas en al menos uno de los disolventes seleccionados del grupo constituido por N-metilpirrolidona, n-butilglicol y mezclas de los mismos, a una tasa de cizallamiento de $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ y a $50 \pm 2^\circ\text{C}$.

Una elección de disolventes para determinar la viscosidad de la solución de la o las macromoléculas hiperramificadas se proporciona en esta memoria debido a que la naturaleza de la o las macromoléculas hiperramificadas puede afectar a su solubilidad.

Preferiblemente, la viscosidad de la solución de la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas es $\leq 80 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, más preferiblemente $\leq 35 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, especialmente $\leq 20 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ y muy especialmente $\leq 14 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ cuando se mide como se define en esta memoria.

Alternativamente, y de modo más preferible, la viscosidad de la solución de la o las macromoléculas hiperramificadas puede medirse a $23 \pm 2^\circ\text{C}$, y la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas pueden describirse por tanto también por tener una viscosidad de la solución $\leq 250 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, como se determina para una solución con 70% en peso de sólidos de la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas en una mezcla de disolventes constituida por:

- i) al menos uno de los disolventes seleccionados del grupo constituido por N-metilpirrolidona, n-butilglicol y mezclas de los mismos;
- ii) agua y
- iii) N,N-dimetiletanolamina;

donde i), ii) y iii) se encuentran en relaciones en peso de 20/7/3 respectivamente, utilizando una tasa de cizallamiento de $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ y a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Preferiblemente, en la alternativa que antecede, la viscosidad de la solución de la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas es $\leq 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, especialmente $\leq 40 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, más especialmente $\leq 25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ y muy especialmente $\leq 15 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, cuando se mide como se define en esta memoria a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

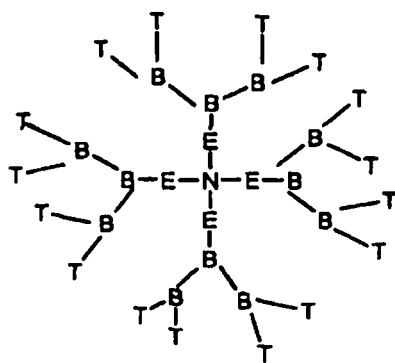
Si se utiliza una mezcla de N-metilpirrolidona (NMP) y n-butilglicol (BG), preferiblemente la relación de NMP:BG está comprendida en el intervalo de 0,01:99,9 a 99,9:0,01, más preferiblemente la relación de NMP:BG está comprendida en el intervalo de 0,01:99,9 a 10:90 y en el intervalo de 90:10 a 99,9:0,01 y muy preferiblemente la relación de NMP:BG está comprendida en el intervalo de 0,5:99,5 a 5:95 y en el intervalo de 95:5 a 99,5:0,5.

En una realización especial de la presente invención, el tiempo de borde húmedo en minutos de la composición acuosa de recubrimiento es al menos $Q/(\% \text{ p de sólidos de la composición acuosa de recubrimiento})^{0,5}$, donde el contenido de sólidos de la composición acuosa de recubrimiento está comprendido entre 15 y 70% en peso, más preferiblemente entre 30 y 65% en peso y muy preferiblemente entre 40 y 60% en peso, y Q es una constante de 84, más preferiblemente de 100, muy preferiblemente de 126 y especialmente de 151.

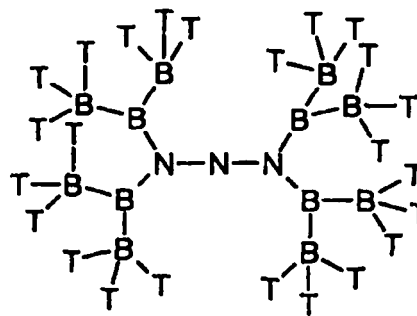
A menudo se hace referencia en la técnica a las macromoléculas hiperramificadas se hace referencia a menudo como especies dendríticas. Las macromoléculas hiperramificadas son moléculas altamente ramificadas tridimensionales

que tienen una estructura de tipo árbol. Las macromoléculas designadas como dendrímeros son altamente simétricas y pertenecen a una clase particular de moléculas hiperramificadas que tienen un índice de polidispersidad de aproximadamente 1, mientras que las macromoléculas designadas como hiperramificadas pueden ser asimétricas en cierto grado y mantener todavía una estructura de tipo árbol. Otra clase de macromoléculas hiperramificadas son los denominados "polímeros en estrella" como se describen por ejemplo en el documento US 5731095.

Las macromoléculas hiperramificadas o dendríticas están constituidas normalmente por un núcleo (N), un número de capas de ramificación circundantes (B) y de extensión (E), y opcionalmente una capa de terminación de cadena (T), como se ilustra a continuación por las fórmulas (i) y (ii).



Fórmula (i)



Fórmula (ii)

La o las macromoléculas reticulables hiperramificadas pueden reticularse a la temperatura ambiente por diversos mecanismos que incluyen, pero sin carácter limitante, autooxidación, reticulación de bases de Schiff y condensación de silanos. Por reticulación con autooxidación se entiende que la reticulación es el resultado de oxidación que tiene lugar en presencia de aire y que implica usualmente un mecanismo de radicales libres y está catalizada preferiblemente por metales, dando como resultado reticulaciones covalentes. Por reticulación de bases de Schiff se entiende que la reticulación tiene lugar por la reacción de uno o más grupos funcionales carbonilo, entendiéndose en esta memoria por grupo funcional carbonilo un grupo aldo o ceto e incluyendo un grupo carbonilo enólico tal como un grupo acetoacetilo con un grupo funcional amina y/o hidrazina reactivo con carbonilo (o amina y/o hidrazina bloqueado). Ejemplos de grupos funcionales amina (o amina bloqueada) reactivos con carbonilo incluyen los proporcionados por los compuestos o grupos siguientes: $R-NH_2$, $R-O-NH_2$, $R-O-N=C<$, $R-NH-C(=O)-O-N=C<$ y $R-NH-C(=O)-O-NH_2$, donde R es alquileo C_1 a C_{15} , preferiblemente C_1 a C_{10} , opcionalmente sustituido, alicíclico opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido, o R puede ser también parte de un polímero. Ejemplos de grupos hidrazina o hidrazina bloqueada reactivos con carbonilo incluyen $R-NH-NH_2$, $R-C(=O)-NH-NH_2$, $R-C(=O)-NH-N=C<$, $R-NH-C(=O)-NH-NH_2$ y $R-NH-C(=O)-NH-N=C<$ donde R es como se ha descrito arriba. Por condensación de silanos se entiende la reacción de grupos alcoxi-silano o $-SiOH$ en presencia de agua, para dar enlaces siloxano por eliminación de agua y/o alcoholes (por ejemplo metanol) durante el secado de la composición acuosa de recubrimiento.

Preferiblemente, la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas son una o más macromoléculas autorreticulables hiperramificadas (es decir reticulables sin el requerimiento de compuestos añadidos que reaccionen con grupos existentes en la o las macromoléculas hiperramificadas para causar reticulación, aunque estos pueden emplearse todavía si se desea). Preferiblemente, la reticulación tiene lugar por autooxidación, opcionalmente en combinación con otros mecanismos de reticulación como se expone en esta memoria. Convenientemente, la autooxidación está proporcionada por ejemplo por grupos ácido graso que contienen enlaces insaturados (por los cuales se entiende el residuo de tales ácidos grasos que han llegado a incorporarse en la o las macromoléculas hiperramificadas por reacción con sus grupos carboxilo) o por (residuos funcionales (met)alilo o grupos β -ceto-éster o β -ceto-amida. La autooxidación puede proporcionarse también por realización de polimerización con transferencia de cadenas catalítica sobre una o más macromoléculas hiperramificadas, dando como resultado grupos terminales insaturados metacrilóilo. Preferiblemente, la autooxidación es proporcionada al menos por grupos ácido graso que contienen enlaces insaturados.

Preferiblemente, la concentración de grupos ácido graso insaturados, si están presentes en las macromoléculas reticulables hiperramificadas por autooxidación es 10 a 80%, más preferiblemente 12 a 65%, muy preferiblemente 15 a 55% en peso basada en el peso de la o las macromoléculas hiperramificadas. Si se combina con otros grupos autooxidables en la composición acuosa de recubrimiento, el contenido de grupos ácido graso insaturados puede ser inferior a 10% en peso de la o las macromoléculas hiperramificadas. Para el propósito de determinación del contenido de grupos ácido graso de la o las moléculas hiperramificadas, es conveniente para propósitos prácticos utilizar el peso de la sustancia reaccionante ácido graso con inclusión del grupo carbonilo pero con exclusión del grupo hidroxilo del grupo ácido terminal del ácido graso. Ácidos grasos insaturados adecuados para proporcionar grupos ácidos grasos insaturados en la o las macromoléculas hiperramificadas incluyen ácidos grasos derivados de aceites vegetales y aceites no vegetales tales como aceite de soja, aceite de palma, aceite de linaza, aceite de tung, aceite de colza, aceite de gira-

ES 2 298 268 T3

sol, aceite de sebo, aceite de ricino (deshidratado), aceite de cártamo y ácidos grasos tales como ácido linoleico, ácido palmitoleico, ácido linolénico, ácido oleico, ácido eleosteárico, ácido licánico, ácido araquidónico, ácido ricinoleico, ácido erúxico, ácido gadoleico, ácido clupanadónico y/o combinaciones de los mismos. Es particularmente preferida una macromolécula hiperramificada en la cual los grupos autooxidables se derivan únicamente de ácidos grasos insaturados. Preferiblemente, al menos 40% en peso, de modo más preferible al menos 60% en peso, de los grupos ácido graso insaturados contienen al menos dos grupos insaturados.

Otros mecanismos de reticulación conocidos en la técnica incluyen la reacción de grupos epoxi con grupos amina, ácido carboxílico o mercapto, la reacción de grupos amino o mercapto con grupos etilénicamente insaturados tales como grupos fumarato y acrilóilo, la reacción de grupos epoxi enmascarados con grupos amino o mercapto, la reacción de isotiocianatos con aminas, alcoholes o hidrazinas, la reacción de aminas (por ejemplo etileno-diamina o poli(óxidos de alquileño) multifuncionales terminados en amina) con grupos β -diceto (por ejemplo acetoacetoxi o acetoamida). El uso de grupos reticulantes bloqueados puede ser beneficioso.

La o las macromoléculas reticulables hiperramificadas pueden ser totalmente solubles en agua o tener sólo una solubilidad parcial en agua. Si la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas es/son sólo parcialmente solubles en agua, la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas tiene(n) preferiblemente una solubilidad baja en agua en un intervalo de pH de 2 a 10 y es/son o bien auto-dispersable(s) en agua (es decir dispersable(s) en virtud de una concentración suficiente de grupos hidrófilos unidos seleccionados (interiores de la cadena, colgantes de la cadena y/o terminales de la cadena) incorporados en la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas, y que no requieren por tanto técnicas de cizallamiento alto y/o adición de agentes tensioactivos para producir la dispersión, aunque tales métodos pueden incluirse también en caso deseado), o es/son únicamente dispersable(s) en agua con la ayuda de agentes tensioactivos añadidos (es decir externos) y/o el uso de mezcladura de cizallamiento alto. La baja solubilidad en agua confiere la ventaja de una sensibilidad reducida al agua del recubrimiento aplicado. Dicha solubilidad baja en agua se define en esta memoria como la condición en que la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas tienen una solubilidad en agua menor que 80% en peso a todo lo largo del intervalo de pH de 2 a 10 como se determina por ejemplo por un ensayo de centrífuga como se describe en esta memoria. Preferiblemente, la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas tienen una solubilidad en agua $\leq 50\%$, más preferiblemente $\leq 30\%$ en peso en todo el intervalo de pH de 2 a 10.

La o las macromoléculas reticulables hiperramificadas contiene(n) preferiblemente una concentración suficiente de grupos hidrófilos dispersables en agua combinados capaces de hacer la o las macromoléculas hiperramificadas autodispersables en agua, pero la concentración de tales grupos es preferiblemente no tan grande que la o las macromoléculas hiperramificadas tenga(n) una solubilidad en agua inaceptablemente alta a fin de no poner en compromiso la sensibilidad al agua del recubrimiento final.

El tipo de grupos hidrófilos capaces de hacer la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas dispersables en agua son bien conocidos en la técnica, y pueden ser grupos dispersables en agua no iónicos o grupos iónicos dispersables en agua. Preferiblemente se utilizan grupos dispersables en agua no iónicos. Grupos dispersables en agua no iónicos preferidos son grupos poli(óxido de alquileño), más preferiblemente grupos poli(óxido de etileno). Un pequeño segmento del grupo poli(óxido de etileno) puede estar reemplazado por uno o más segmentos óxido de propileno y/o segmento(s) óxido de butileno; sin embargo, el grupo poli(óxido de etileno) debe contener todavía óxido de etileno como componente principal. Cuando el grupo dispersable en agua es poli(óxido de etileno), la longitud preferida de la cadena de óxido de etileno preferida es con preferencia > 8 unidades óxido de etileno, y muy preferiblemente > 15 unidades óxido de etileno. Preferiblemente, la o las macromoléculas hiperramificadas tienen un contenido de poli(óxido de etileno) de 0 a 50% en peso, muy preferiblemente 3 a 42% en peso, especialmente 7 a 38% en peso y muy especialmente 12 a 35% en peso. Preferiblemente, el grupo poli(óxido de etileno) tiene un Mw de 175 a 5000 Daltons, más preferiblemente de 350 a 2200 Daltons, muy preferiblemente de 660 a 2200 Daltons. Preferiblemente, el grupo poli(óxido de etileno) es un polietilenglicol (PEG), más preferiblemente (MPEG).

Grupos iónicos dispersables en agua preferidos son grupos dispersables en agua aniónicos, especialmente grupos ácido carboxílico, fosfónicos y/o sulfónicos. Los grupos aniónicos dispersables en agua se encuentran con preferencia total o parcialmente en forma de una sal. La conversión en la forma de sal se efectúa opcionalmente por neutralización de la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas con una base, preferiblemente durante la preparación de la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas y/o durante la preparación de la composición de la presente invención. Los grupos dispersables aniónicos pueden en algunos casos proporcionarse por el uso de un monómero que tiene un grupo ácido ya neutralizado en la síntesis de la o las macromoléculas hiperramificadas, con lo que es innecesaria una neutralización subsiguiente. Si se utilizan grupos aniónicos dispersables en agua en combinación con un grupo no iónico dispersable en agua, puede no ser necesaria neutralización.

Si los grupos aniónicos dispersables en agua se neutralizan, la base utilizada para neutralizar los grupos es preferiblemente amoniaco, una amina o una base inorgánica. Aminas adecuadas incluyen aminas terciarias, por ejemplo trietilamina o N,N-dimetiletanolamina. Bases inorgánicas adecuadas incluyen hidróxidos y carbonatos alcalinos, por ejemplo hidróxido de litio, hidróxido de sodio, o hidróxido de potasio. Puede utilizarse también un hidróxido de amonio cuaternario, por ejemplo $N^+(CH_3)_4OH^-$. Generalmente, se utiliza una base que proporciona el ion de carga opuesta requerido para la composición. Por ejemplo, iones de carga opuesta preferidos son Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ y sales de amonio sustituido.

ES 2 298 268 T3

Pueden utilizarse también grupos catiónicos dispersables en agua, si bien son menos preferidos. Ejemplos incluyen grupos piridina, grupos imidazol y/o grupos amonio cuaternario que pueden estar neutralizados o ionizados permanentemente (por ejemplo con dimetilsulfato).

5 Las estructuras hiperramificadas son ideales para proporcionar viscosidades en solución bajas para cualquier peso molecular medio ponderal dado, y adicionalmente se prefiere el uso de macromolécula(s) reticulable(s) hiperramifi-
cada(s) de peso molecular bajo. Preferiblemente, la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas tiene(n) un
10 peso molecular medio ponderal (M_w) en el intervalo de 1000 a 120.000 Daltons, más preferiblemente en el intervalo de 1200 a 80.000 Daltons, muy preferiblemente en el intervalo de 1500 a 50.000 Daltons, y especialmente en el intervalo de 2000 a 20.000 Daltons. Para el propósito de esta invención, cualquier especie molecular mencionada en esta memoria con un $M_w < 1000$ Daltons se clasifica como un diluyente reactivo o un plastificante y no se tiene en cuenta por tanto para la determinación de M_w , M_n o PDI . Cuando se utilizan Daltons para proporcionar los datos de peso molecular, debe entenderse que éste no es un peso molecular verdadero, sino un peso molecular medido contra patrones de poliestireno.

15 Preferiblemente, una parte significativa de cualquier reacción de reticulación tiene lugar únicamente después de la aplicación de la composición acuosa de recubrimiento a un sustrato, a fin de evitar un aumento excesivo del peso molecular que puede conducir a una viscosidad incrementada de la composición acuosa de recubrimiento sobre el sustrato en las etapas iniciales del secado.

20 Los límites de peso molecular adecuados para obtener la baja viscosidad de la solución preferida de la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas como se definen arriba pueden depender en parte de la cantidad y tipo de co-disolvente presente en la composición acuosa de la invención, siendo posible un límite de peso molecular mayor cuando existe más co-disolvente en la composición, y siendo más aplicables las preferencias de peso molecular inferior para concentraciones de co-disolvente bajas o nulas.

La distribución de pesos moleculares (MWD) de la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas tiene influencia sobre la viscosidad en equilibrio de la composición acuosa de la invención y por tanto influencia sobre el tiempo abierto. La MWD se describe convencionalmente por el índice de polidispersidad (PDI). El PDI se define como el peso molecular medio ponderal dividido por el peso molecular medio numérico (M_w/M_n) donde los valores inferiores son equivalentes a PDI 's más bajos. Se ha encontrado que un PDI más bajo da a menudo como resultado menores viscosidades para una o más macromoléculas reticulables hiperramificadas de M_w dado. Preferiblemente, el valor de PDI es menor que 60, más preferiblemente menor que 20, muy preferiblemente menor que 15 y especialmente menor que 10. En una realización preferida, el valor de $M_w \times PDI^{0.8}$ de la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas es $\leq 1.500.000$, más preferiblemente el $M_w \times PDI^{0.8}$ es ≤ 600.000 , todavía más preferiblemente el $M_w \times PDI^{0.8}$ es ≤ 400.000 , y muy preferiblemente el valor $M_w \times PDI^{0.8}$ es ≤ 300.000 .

30 La o las macromoléculas reticulables hiperramificadas pueden comprender una o más macromolécula(s) reticulable(s) hiperramificada(s) singular(es) o una mezcla de macromoléculas hiperramificadas. La o las macromoléculas reticulables hiperramificadas pueden utilizarse opcionalmente en asociación con una o más macromoléculas reticulables no hiperramificadas que tiene(n) una viscosidad de la solución comprendida dentro de los mismos límites preferidos que la viscosidad de la solución de la o las macromoléculas hiperramificadas. Una o más macromoléculas no hiperramificadas puede(n) describirse como uno o más oligómeros, entendiéndose por un oligómero un polímero de peso molar bajo, preferiblemente con un $M_w \leq 120.000$. De hecho, hasta 90% en peso de uno o más oligómeros reticulables en la composición de la invención puede ser de un tipo no hiperramificado. La o las macromoléculas reticulables hiperramificadas más, en caso de estar presentes, oligómero(s) reticulable(s) pueden utilizarse opcionalmente en asociación con hasta 250% en peso de los mismos de cualquier tipo de macromolécula(s) no reticulables hiperramificadas y/o uno o más oligómeros no reticulables con tal que la o las macromoléculas no reticulables hiperramificadas y/o el o los oligómeros no reticulables tenga(n) una viscosidad de la solución dentro de los intervalos preferidos definidos arriba (para la o las macromoléculas reticulables hiperramificada(s)). En tales casos, más preferiblemente hasta 120% en peso de la o las macromoléculas no reticulables hiperramificadas y/o del o de los oligómeros no reticulables (basado en el peso de macromolécula(s) reticulables hiperramificadas y/u oligómeros reticulables utilizados), todavía más preferiblemente hasta 70% en peso, especialmente hasta 30% en peso, más especialmente hasta 10% en peso y muy especialmente 0% en peso. El o los oligómeros incluyen, pero sin carácter limitante, por ejemplo, uno o más oligómeros vinílicos, oligómeros de poliamida, oligómeros poliéster, oligómeros poliéter, oligómeros policarbonato, oligómeros polisiloxano y/u oligómeros poliuretano.

45 La o las macromoléculas reticulables hiperramificadas pueden prepararse por polimerización controlada de crecimiento gradual (condensación) y polimerización incontrolada de crecimiento en cadena (adición). Métodos para preparar moléculas hiperramificadas o dendríticas se conocen en la técnica y se describen por ejemplo en Tomalia *et al* (Angewandte Chemie International Edition English, 1990, vol 29, pp. 138-175) y la Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, Volume Index 1990, pp 46-92. Métodos para preparación de macromolécula(s) hiperramificada(s) se reseñan también en los documentos US 5418301, US 5663247, WO 96/19537, WO 96/13558, US 5270402, US 5136014, US 5183862, WO 93/18079, US 5266106 y US 5834118, incluyéndose todos estos métodos en la presente memoria por referencia.

65 La o las macromoléculas reticulables hiperramificadas se derivan a menudo de un núcleo (o molécula central) que tiene uno o más grupos reactivos a los cuales se añaden grupos sucesivos de moléculas de ramificación y/o exten-

ES 2 298 268 T3

dedoras de la cadena que tienen al menos dos grupos reactivos que forman ramificaciones. Cada grupo sucesivo de moléculas de ramificación y/o extendedoras de la cadena se conoce normalmente como una generación. Las ramificaciones pueden terminar luego la cadena por adición de una o más moléculas terminadoras de la cadena que tienen un grupo reactivo que es capaz de reaccionar frente a un grupo reactivo existente en la ramificación. Alternativamente, las ramificaciones pueden producirse en primer lugar y unirse después unas a otras para dar la o las macromoléculas hiperramificadas.

Cuando se preparan macromoléculas hiperramificadas, son posibles algunos defectos, los cuales incluyen defectos inter-macromoleculares y defectos intra-macromoleculares tales como formación de puentes o bucles. Los defectos intra-macromoleculares disminuyen la simetría de la ramificación y los defectos inter-macromoleculares conducen a sistemas más polidispersos. Estos sucesos pueden minimizarse o eliminarse si se desea por optimización del proceso y optimización de la estrategia de síntesis.

El tamaño, la forma y las propiedades de la o las macromoléculas hiperramificadas pueden controlarse por la elección de la molécula central, el número de generaciones, el grado de ramificación y la elección y cantidad de moléculas extendedoras de cadena y terminadoras de cadena empleadas.

La molécula central puede afectar a la forma de la o las macromoléculas hiperramificadas, produciendo por ejemplo macromolécula(s) hiperramificada(s) de forma esférica, pectinada, cilíndrica o elipsoidal. La acumulación secuencial de generaciones determina la naturaleza, función y dimensiones de la o las macromoléculas hiperramificadas.

Ejemplos de moléculas centrales incluyen, pero sin carácter limitante, moléculas que tienen uno o más grupos ácido carboxílico (con inclusión de ácidos carboxílicos monofuncionales que tienen al menos dos grupos hidroxilo tales como ácido dimetilolpropiónico), grupos amina (con inclusión de amoníaco, aminas polifuncionales, tales como etileno-diamina, polietiléniminas lineales y/o ramificadas), grupos haluro, grupos hidroxilo (con inclusión de alcoholes mono- y polifuncionales tales como pentaeritritol, dipentaeritritol, alquil-glucosidos, neopentilglicol, tris(hidroximetil)etano, trimetilolpropano (TMP) bis-TMP, sorbitol, manitol, sacaridos, alcoholes-azúcar, 1,1,1-tris-(4'-hidroxifenil)etano, alcohol 3,5-dihidro-xibencílico), o grupos epóxido.

Ejemplos de moléculas extendedoras de cadena incluyen, pero sin carácter limitante, diisocianatos, dietileno-diimina, dioles, y anhídridos carboxílicos. Ejemplos de moléculas ramificadoras incluyen, pero sin carácter limitante, por ejemplo, alcohol 3,5-dihidroxi-bencílico; ácidos carboxílicos monofuncionales que tienen al menos dos grupos hidroxilo (tales como ácido dimetilolpropiónico, y ácido dimetilolbutanoico, y diácidos hidroxifuncionales (o sus ésteres) tales como ésteres aspartato, ácido 5-hidroxi-isoftálico, pero pueden obtenerse también indirectamente, por ejemplo por dos adiciones de Michael de un éster acrilato o acrilonitrilo a un grupo funcional amina primaria, o por reacción de un anhídrido funcional de ácido carboxílico tal como anhídrido trimelítico (TMA) con un grupo funcional OH, que da como resultado un grupo funcional diácido. Preferiblemente, los grupos reactivos dentro de cada una de las moléculas extendedoras de cadena y ramificadoras tienen una reactividad diferente para reducir la cantidad de reticulación entre las moléculas hiperramificadas individuales, es decir para controlar la polidispersidad.

Ejemplos de moléculas terminadoras de cadena incluyen, pero sin carácter limitante, moléculas monofuncionales (oligómeros) que contienen por ejemplo grupos epóxido, isocianato, hidroxilo, diol, carboxilato, anhídrido carboxílico, éster, amidas, fosfatos, amino, sulfonato y ácido carboxílico (tales como ácido benzoico, ácido (met)acrílico, ácidos grasos saturados y ácidos grasos insaturados) que reaccionan con los grupos reactivos en la periferia de la o las macromoléculas hiperramificadas.

Las moléculas extendedoras de cadena y/o terminadoras de cadena pueden llevar por ejemplo grupos reticuladores y grupos hidrófilos dispersables en agua que pueden introducirse directamente en la o las macromoléculas hiperramificadas por polimerización de condensación, o alternativamente pueden hacerse reaccionar grupos reticuladores y grupos hidrófilos dispersables en agua con las macromoléculas hiperramificadas por cualquier técnica conocida.

Grupos reactivos adecuados de las moléculas utilizadas en la preparación de macromoléculas hiperramificadas incluyen usualmente, pero sin carácter limitante, hidroxilo, ácido carboxílico, epóxido, amina, alilo, acrilófilo, ésteres carboxílicos, anhídridos carboxílicos, silanos, nitrilos (que después de la reducción dan aminas) y oxazolinas.

Los grupos reticuladores y/o hidrófilos dispersables en agua pueden introducirse en la o las moléculas hiperramificadas valiéndose de dos métodos generales: i) utilización en el proceso de polimerización para formar una o más moléculas hiperramificadas, una molécula de ramificación, una molécula extendedora de cadenas y/o una molécula terminadora de cadenas que lleva un grupo reticulador y/o grupos hidrófilos dispersables en agua; y ii) utilización de una molécula extendedora de cadena y/o una molécula terminadora de cadena que lleva grupos reactivos seleccionados, molécula que se hace reaccionar subsiguientemente con una molécula que lleva un grupo reticulador y/o grupos hidrófilos dispersables en agua así como un grupo reactivo del tipo que reaccionará con los grupos reactivos seleccionados en la o las moléculas hiperramificadas para proporcionar fijación del grupo reticulador y/o los grupos hidrófilos dispersables en agua a la o las macromoléculas hiperramificadas por la vía de enlaces covalentes.

La o las macromoléculas hiperramificadas tiene(n) preferiblemente un índice de acidez comprendido en el intervalo de 0 a 150 mg KOH/g, más preferiblemente en el intervalo de 0 a 80 mg KOH/g, todavía especialmente en el intervalo de 0 a 40 mg KOH/g y muy especialmente en el intervalo de 5 a 30 mg KOH/g.

ES 2 298 268 T3

La temperatura de transición vítrea (T_g) de la o las macromoléculas hiperramificadas puede variar dentro de un amplio intervalo. El valor T_g (como se mide por calorimetría de barrido diferencial (DSC modulada) antes que haya tenido lugar cualquier reticulación sustancial de la o las macromoléculas hiperramificadas, está comprendido preferiblemente en el intervalo de -90 a $+100^\circ\text{C}$, más preferiblemente en el intervalo de -75 a $+80^\circ\text{C}$ y muy preferiblemente en el intervalo de -60 a $+50^\circ\text{C}$.

Pueden utilizarse agentes tensioactivos y/o cizallamiento alto con objeto de favorecer la dispersión de la o las moléculas hiperramificadas en agua (aun cuando la(s) misma(s) sea(n) auto-dispersable(s)). Agentes tensioactivos adecuados incluyen, pero sin carácter limitante, agentes tensioactivos convencionales aniónicos, catiónicos y/o no iónicos tales como sales de Na, K y NH_4 de dialquilsulfosuccinatos, sales de Na, K y NH_4 de aceites sulfatados, sales de Na, K y NH_4 de ácidos alquilsulfónicos, alquilsulfatos de Na, K y NH_4 , sales de metal alcalino de ácidos sulfónicos; alcoholes grasos, ácidos grasos etoxilados y/o amidas grasas, y sales de Na, K y NH_4 de ácidos grasos tales como estearato de Na y oleato de Na. Otros agentes tensioactivos aniónicos incluyen grupos alquilo o (alc)arilo enlazados a grupos ácido sulfónico, grupos semi-éster de ácido sulfúrico (enlazados a su vez a grupos poliglicol-éter), grupos ácido fosfónico, análogos de ácido fosfórico y fosfatos o grupos ácido carboxílico. Agentes tensioactivos catiónicos incluyen grupos alquilo o (alc)arilo enlazados a grupos salinos de amonio cuaternario. Los agentes tensioactivos no iónicos incluyen compuestos de poliglicol-éter y compuestos de poli(óxido de etileno). La cantidad utilizada es preferiblemente 0 a 15% en peso, más preferiblemente 0 a 8%, todavía más preferiblemente 0 a 5% en peso, especialmente 0,1 a 3% en peso y muy especialmente 0,3 a 2% en peso basado en el peso de la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas.

La composición acuosa de la invención incluye uno o más polímeros dispersados en ella que tiene(n) un $M_w \geq 130.000$ Daltons (denominado en esta memoria un "polímero dispersado" por conveniencia). Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal del o de los polímeros dispersados en la dispersión acuosa de polímero está comprendido en el intervalo de 130.000 a 6.000.000, todavía más preferiblemente en el intervalo de 210.000 a 6.000.000, especialmente en el intervalo de 300.000 a 2.000.000, más especialmente en el intervalo de 250.000 a 2.000.000, y muy especialmente en el intervalo de 300.000 a 1.500.000 Daltons. Si el o los polímeros dispersados está totalmente pre-reticulado, su M_w será infinito. Asimismo, en algunos casos, la síntesis para formar la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas puede producir, además de la o las macromoléculas hiperramificadas, una cantidad de material de peso molecular muy alto. Para los propósitos de esta invención, dicho material, producido *in situ*, debe considerarse como un polímero dispersado.

El M_w del o de los polímeros dispersados puede ser < 130.000 Daltons, con la salvedad de que la viscosidad de la solución del o de los polímeros dispersados es > 150 Pa.s como se determina a partir de soluciones con 80% en peso de sólidos del o de los polímeros dispersados en al menos uno de los disolventes seleccionados del grupo constituido por N-metil-pirrolidona, n-butilglicol y mezclas de los mismos a una tasa de cizallamiento de $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ y a $50 \pm 2^\circ\text{C}$.

Preferiblemente, la viscosidad de la solución (en caso de poder determinarse), del o de los polímeros dispersados en la composición acuosa de la invención es ≥ 250 Pa.s, más preferiblemente ≥ 500 Pa.s, y especialmente ≥ 1000 Pa.s, como se determina a partir de una solución con 80% de sólidos del o de los polímeros dispersados en al menos uno de los disolventes seleccionados del grupo constituido por N-metilpirrolidona, n-butilglicol y mezclas de los mismos utilizando una tasa de cizallamiento de $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ y $50 \pm 2^\circ\text{C}$.

La viscosidad de la solución del o de los polímeros dispersados puede no ser medible si por ejemplo el peso molecular medio ponderal es tan alto que haga insolubles el o los polímeros dispersados o si el o los polímeros dispersados está(n) total o parcialmente reticulados, haciendo de nuevo insolubles el o los polímeros dispersados.

El o los polímeros dispersados pueden ser formadores de película o no formadores de película a la temperatura ambiente; preferiblemente, el o los polímeros dispersados es no formador(es) de película a la temperatura ambiente (como se utiliza en esta memoria, la temperatura ambiente se define como $23 \pm 2^\circ\text{C}$). Preferiblemente, la composición acuosa de la invención incluye de hecho uno de tales polímeros dispersados.

La o las macromoléculas reticulables hiperramificadas pueden por tanto combinarse (y preferiblemente se combinan) con uno o más polímeros dispersados para mejorar adicionalmente la provisión de un sistema aglomerante a fin de proporcionar una composición acuosa con el balance deseado de tiempo abierto/de borde húmedo largo, tiempo no pegajoso y exenta de polvo reducidos.

La presencia de la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas (como se han expuesto anteriormente) proporciona el tiempo abierto y el tiempo de borde húmedo largos definidos, en tanto que la presencia del o de los polímeros dispersados (v.g. un látex de polímero) parece favorecer la reducción del tiempo de secado de la composición, aun cuando su presencia puede no ser esencial para alcanzar los requisitos definidos a este respecto.

De acuerdo con una realización adicional, y preferida, de la presente invención, se proporciona una composición acuosa de recubrimiento como se define en esta memoria que comprende adicionalmente uno o más polímeros dispersados.

El o los polímeros dispersados pueden por ejemplo ser el producto de una polimerización en emulsión acuosa o un polímero preformado dispersado en agua.

ES 2 298 268 T3

Preferiblemente, el o los polímeros dispersados tiene(n) un valor Tg medido (utilizando DSC) que está comprendido preferiblemente en el intervalo de -50 a 300°C, más preferiblemente en el intervalo de 25 a 200°C y muy preferiblemente en el intervalo de 35 a 125°C. Si el polímero o polímeros dispersado(s) es un polímero vinílico, el polímero vinílico puede ser un polímero secuencial, es decir, el polímero vinílico tendrá más de un valor Tg. Es especialmente preferido un polímero vinílico con 10 a 50% p de una parte blanda con un Tg en el intervalo de -30 a 20°C, y 50 a 90% en peso de una parte dura con un Tg en el intervalo de 60 a 110°C. Esta combinación proporciona una ventaja adicional consistente en la mejora de la resistencia al bloqueo del recubrimiento resultante, especialmente cuando se utilizan niveles de co-disolvente de 0 a 15% en peso, más preferiblemente 0 a 5% en peso y muy preferiblemente 0 a 3% en peso de la composición acuosa. Una mezcla simple de uno o más polímeros dispersados con Tg's bajo y alto puede utilizarse también para alcanzar la misma o similares ventajas. El bloqueo es el fenómeno bien conocido de sustratos recubiertos que están en contacto tendiendo a adherirse inaceptablemente unos a otros, particularmente cuando se encuentran a presión, como por ejemplo en puertas y ventanas en sus respectivos marcos o cuando se apilan.

Preferiblemente, el o los polímeros dispersados tienen un tamaño medio de partícula en el intervalo de 25 a 1000 nm, más preferiblemente 60 a 700 nm, muy preferiblemente 100 a 600 nm y especialmente en el intervalo de 175 a 500 nm. El o los polímeros dispersados pueden tener también una distribución de tamaños de partícula polimodal.

El o los polímeros dispersados tiene(n) preferiblemente una solubilidad baja en el medio acuoso de la composición de la invención; sin embargo, algunos de los polímeros dispersados pueden ser solubles como se mide por el ensayo de centrífuga que se describe en esta memoria. Preferiblemente, al menos 30%, más preferiblemente al menos 60%, muy preferiblemente al menos 90% del o de los polímeros dispersados está presente como polímero insoluble en todo el intervalo de pH.

El o los polímeros dispersados puede ser por ejemplo polímero vinílico, poliuretano, poliéster, poliéter, poliamida, poliepóxido, o una mezcla de los mismos. El o los polímeros dispersados puede ser también un híbrido de dos o más tipos de polímeros diferentes tales como polímeros uretano-acrílicos (como se describen por ejemplo en el documento US 5137961), polímeros epoxi-acrílicos y polímeros poliéster-acrílicos. El o los polímeros dispersados pueden ser también un híbrido orgánico-inorgánico, por ejemplo partículas de sílice injertadas con uno o más polímeros vinílicos. Preferiblemente, el o los polímeros dispersados es un polímero vinílico.

El polímero dispersado puede contener opcionalmente grupos ácidos. El o los polímeros dispersados tienen preferiblemente un índice de acidez inferior a 100 mg KOH/g, más preferiblemente un índice de acidez inferior a 50 mg KOH/g, muy preferiblemente un índice de acidez inferior a 25 mg KOH/g y especialmente un índice de acidez inferior a 15 mg KOH/g. El índice de acidez preferido del o de los polímeros dispersados depende de la naturaleza de las macromoléculas reticulables hiperramificadas y de la cantidad de co-disolvente en la composición acuosa de la invención. Si la macromolécula hiperramificada es hidrófila, el codisolvente, en caso de utilizarse, es preferiblemente también de naturaleza hidrófila y se prefiere un índice de acidez bajo del o de los polímeros dispersados (preferiblemente inferior a 60, más preferiblemente inferior a 40, más preferiblemente inferior a 30, más preferiblemente inferior a 24, muy preferiblemente inferior a 15 mg KOH/g). En cambio, si se utiliza una macromolécula hiperramificada hidrófoba, por ejemplo basada en ácido graso (al menos parcialmente) insaturado y sin grupos dispersantes, el codisolvente es preferentemente de naturaleza hidrófoba (en caso de estar presente) y por consiguiente pueden tolerarse índices de acidez mucho mayores (hasta un índice de acidez de 160, más preferiblemente hasta 125, muy preferiblemente hasta 100 mg KOH/g) de o de los polímeros dispersados para obtener las propiedades deseadas.

En una realización especial, se utiliza $\leq 15\%$ en peso de un co-disolvente (basado en aglomerante total, donde el aglomerante incluye el o los oligómeros y cualesquiera sólidos de polímero dispersados), donde el o los polímeros dispersados tiene(n) un índice de acidez inferior a 20 mg KOH/g y la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas están presentes en una cantidad (basada en sólidos del polímero aglomerante total) de 30 a 65% en peso, comprendiendo la o las macromoléculas hiperramificadas 45 a 70% en peso de grupos ácido graso.

El o los polímeros dispersados pueden contener opcionalmente grupos hidroxilo. Si el o los polímeros dispersados es un polímero vinílico que comprende monómeros (met)acrílicos polimerizados, entonces preferiblemente el contenido de grupos hidroxilo en el polímero vinílico es preferiblemente inferior a 1,0% en peso, más preferiblemente inferior a 0,5% en peso y muy preferiblemente inferior a 0,2% en peso basado en el peso del polímero vinílico.

El o los polímeros dispersados pueden contener opcionalmente grupos amida (pudiendo obtenerse tales grupos por ejemplo a partir de monómeros funcionales amida tales como (met)acrilamida). Si el o los polímeros dispersados es un polímero vinílico que comprende monómeros de (met)acrilamida polimerizados, entonces preferiblemente el contenido de grupos amida en el polímero vinílico es inferior a 3,0% en peso, más preferiblemente inferior a 1,5% en peso, y muy preferiblemente inferior a 0,6% en peso basado en el peso del polímero vinílico.

El o los polímeros dispersados pueden contener opcionalmente grupos promotores de adhesión en estado húmedo tales como grupos acetoacetoxi; grupos amina o urea (opcionalmente sustituidos), por ejemplo grupos ureido cíclicos, grupos imidazol, grupos piridina, grupos hidrazida, o grupos semicarbazida.

El o los polímeros dispersados pueden contener opcionalmente grupos reticuladores que permiten la reticulación del o de los polímeros dispersados y/o permiten la participación en la reacción de reticulación de la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas, acelerando así la velocidad de secado y mejorando las propiedades del re-

ES 2 298 268 T3

cubrimiento final (v.g. resistencia química y resistencia al rayado). Ejemplos de tales grupos reticuladores incluyen grupos que pueden tomar parte en la autooxidación, y grupos que efectuarán una reticulación distinta de la producida por autooxidación, por ejemplo reacciones con bases de Schiff y reacciones de condensación de silanos como se ha expuesto anteriormente para la o las macromoléculas hiperramificadas.

5

En una realización preferida, el o los polímeros dispersados contiene(n) grupos reguladores que pueden participar en las reacciones de reticulación por autooxidación preferidas de una o más macromoléculas hiperramificadas reticulables por autooxidación.

10

En una realización preferida, el o los polímeros dispersados pueden estar total o parcialmente pre-reticulados. Si el polímero o polímeros dispersados es un polímero vinílico, la pre-reticulación puede realizarse por utilización de monómeros poli-insaturados durante la síntesis del polímero vinílico tales como metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, di(met)acrilato de tripropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol y triacrilato de trimetilolpropano. Es muy preferido el metacrilato de alilo. Alternativamente, pueden utilizarse niveles muy bajos de iniciador, que conducen a transferencia de cadena al polímero vinílico y por tanto a injerto y M_w alto. Otras vías para generar pre-reticulación en un polímero vinílico consisten en incluir el uso de grupos portadores de monómero(s) que pueden reaccionar entre sí durante la síntesis para efectuar una pre-reticulación, por ejemplo metacrilato de glicidilo y ácido acrílico.

15

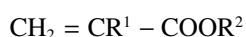
20

Los polímeros vinílicos se derivan de monómeros olefínicamente insaturados polimerizables por radicales libres (monómeros vinílicos) y pueden contener unidades polimerizadas de una extensa gama de tales monómeros vinílicos, especialmente aquéllas que se utilizan comúnmente para producir aglomerantes para la industria de los recubrimientos.

25

Ejemplos de monómeros vinílicos que pueden utilizarse para formar uno o más polímeros vinílicos incluyen, pero sin carácter limitante, 1,3-butadieno, isopreno, estireno, α -metil-estireno, divinil-benceno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, haluros de vinilideno tales como cloruro de vinilideno, ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo, y vinil-ésteres de ácido versático tales como VeoVa 9 y VeoVa 10 (VeoVa es una marca comercial de Shell), compuestos vinílicos heterocíclicos, alquilésteres de ácidos dicarboxílicos mono-olefínicamente insaturados (tales como maleato de di-n-butilo y fumarato de di-n-butilo) y, en particular, ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico de fórmula

30



35

en donde R^1 es H o metilo y R^2 es alquilo opcionalmente sustituido o cicloalquilo de 1 a 20 átomos de carbono (más preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono), ejemplos de los cuales son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de n-propilo, metacrilato de n-propilo, y (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo y sus análogos modificados tales como Tone M-100 (Tone es una marca comercial de Union Carbide Corporation).

40

45

Pueden utilizarse también ácidos monocarboxílicos, sulfónicos y/o dicarboxílicos olefínicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de β -carboxietilo, ácido fumárico y ácido itacónico, (met)acrilamida, y metoxi-polietileno-óxido (met)acrilato.

50

El monómero vinílico puede contener opcionalmente grupos funcionales que contribuyen a la reticulación del o de los polímeros en el recubrimiento. Ejemplos de tales grupos incluyen grupos maleico, epoxi, fumárico, acetoacetoxi, β -dicetona, ácido graso insaturado, acriloloilo, metacriloloilo, estirénico, (met)alilo, mercapto, ceto o aldehído (tales como metilvinilcetona, diacetona-acrilamida y (met)acroleína).

55

Se prefieren particularmente uno o más polímeros vinílicos producidos a partir de un sistema monómero que comprende al menos 40% en peso de uno o más monómeros de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COOR}^2$ arriba definida. Tal o tales polímeros vinílicos preferidos se definen en esta memoria como polímero(s) acrílico(s). Más preferiblemente, el sistema monómero contiene al menos 50% en peso de tales monómeros, y particularmente al menos 60% en peso. Los otros monómeros en tal o tales polímeros acrílicos (en caso de ser utilizados) pueden incluir uno o más de los otros monómeros vinílicos arriba mencionados, y/o pueden incluir algunos que difieren de tales otros monómeros. Monómeros particularmente preferidos incluyen acrilato de butilo, metacrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilhexilo, ésteres de ácido (met)acrílico, cloruro de vinilo y de vinilideno, butadieno, acrilonitrilo, acetato de vinilo y estireno.

60

65

Si el polímero o polímeros dispersado(s) es un polímero dispersado vinílico, el polímero vinílico dispersado comprende opcionalmente al menos 15% en peso, más preferiblemente al menos 40% en peso y muy preferiblemente al menos 60% en peso de acetato de vinilo polimerizado. Si el polímero vinílico dispersado comprende al menos 50% en peso de acetato de vinilo polimerizado, entonces el polímero vinílico dispersado comprende también preferiblemente 10-49% en peso de acrilato de butilo o de un éster vinílico ramificado, por ejemplo VeoVa 10.

ES 2 298 268 T3

En una realización preferida, el polímero vinílico dispersado comprende:

- I. 15 a 60% en peso de estireno y/o α -metilestireno;
- 5 II. 15 a 80% en peso de uno o más de metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, (met)acrilato de ciclohexilo y metacrilato de n-butilo;
- III. 0 a 5% en peso de monómero vinílico que contiene grupos ácido carboxílico;
- 10 IV. 0 a 10% en peso, más preferiblemente 0 a 5% en peso de un monómero vinílico que contiene grupos dispersables en agua no iónicos;
- V. 5 a 40% en peso de monómeros vinílicos distintos de los indicados en I a IV, VI y VII;
- 15 VI. 0 a 5% en peso de monómeros vinílicos que contienen promotores de adhesión en húmedo o grupos reticuladores (con exclusión de cualquiera dentro del alcance de III y VII); y
- VII. 0 a 8% en peso, más preferiblemente 0 a 4% en peso, y muy preferiblemente 0,5 a 3% en peso de un monómero vinílico polietilénicamente insaturado;

20 en donde I) + II) se suman hasta al menos 50% en peso y I + II + III + IV + V + VI + VII se suman para dar 100%.

El o los polímeros dispersados pueden prepararse por cualquier técnica conocida. Las técnicas de preparación incluyen o bien la dispersión de un polímero o solución de polímero preformado(a) en agua o, si el polímero es un polímero vinílico, sintetizar directamente el polímero vinílico en agua (por ejemplo por polimerización en emulsión, polimerización en micro-suspensión o polimerización en mini-emulsión). Métodos para preparación de uno o más polímeros acuosos dispersados se reseñan en el Journal of Coating Technology, volumen 66, número 839, páginas 89-105 (1995), y estos métodos se incluyen también en la presente memoria por referencia. Uno o más polímeros vinílicos dispersados preferiblemente se preparan por polimerización en emulsión de monómeros olefinicamente insaturados polimerizables por radicales libres (Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers, P. Lovell, M.S. El-Aasser, John Wiley, 1997). Cualquier variante publicada del proceso de polimerización en emulsión puede utilizarse para preparar el o los polímeros dispersados, con inclusión del uso de técnicas de polimerización en emulsión con siembra para controlar el tamaño de partícula y la distribución de tamaños de partícula, especialmente cuando se trabaja en el intervalo de tamaños de partícula de 300-700 nm en el cual la técnica de siembra es útil para proporcionar un control satisfactorio del tamaño de partícula. Otras técnicas útiles son la denominada técnica de polimerización secuencial y la técnica de alimentación de potencia (capítulo 23 en "Emulsion Polymers and Emulsion Polymerisation", D.R. Basset y A.E. Hamielec, ACS Symposium Series n° 165, 1981).

Preferiblemente el polímero o polímeros dispersados es estable en medio coloidal y es deseable también que la estabilidad del coloide se mantenga durante tanto tiempo como sea posible en el proceso de secado, dado que cualquier pérdida precoz de la estabilidad del coloide puede conducir a un final prematuro del tiempo abierto. Dado que la composición de recubrimiento final puede contener a menudo co-disolventes y especies iónicas disueltas (v.g. a por disolución del pigmento y por la presencia de agentes neutralizantes), es deseable que la estabilidad en medio coloidal del o de los polímeros dispersados acuosos sea adecuada para resistir cualesquiera influencias desestabilizadoras de estos componentes. La estabilidad del coloide puede alcanzarse por la adición de agentes tensioactivos no iónicos convencionales, opcionalmente con la adición de agentes tensioactivos aniónicos en cualquier etapa durante la preparación de la composición acuosa de la invención. Se prefieren agentes tensioactivos fuertemente absorbentes capaces de proporcionar estabilidad estérica. Niveles más altos de estabilidad del coloide pueden obtenerse por fijación o fijación parcial química de grupos estabilizadores hidrófilos tales como grupos poli(óxido de etileno) a la superficie de la o las partículas de polímero dispersadas. Agentes tensioactivos y grupos estabilizadores adecuados se describen en "Non Ionic Surfactants-Physical Chemistry" (MJ Schick, M. Dekker Inc. 1987) y "Polymer Colloids" (Buscall, Corner & Stageman, Elsevier Applied Science Publishers 1985).

La fijación química (injerto) de grupos estabilizadores hidrófilos sobre una o más partículas de polímero dispersadas puede realizarse por el uso de un comonómero, iniciador de la polimerización y/o agente de transferencia de cadenas que lleva el grupo estabilizador; por ejemplo, puede introducirse metacrilato de metoxi-(polióxido de etileno)₃₀ como comonómero en una polimerización en emulsión para dar lugar a partículas de polímero dispersadas estabilizadas con grupos poli(óxido de etileno) fijados en la superficie de la partícula. Otro método de producción de uno o más polímeros dispersados fuertemente estabilizados en el aspecto estérico consiste en introducir derivados celulósicos (v.g. hidroxietil-celulosa) durante una polimerización en emulsión (véase por ejemplo DH Craig, Journal of Coatings Technology 61, n° 779, 48, 1989). Grupos estabilizadores hidrófilos pueden introducirse también en un polímero preformado antes que el mismo se disperse en agua, como se describe en EP 0317258, donde se hacen reaccionar grupos poli(óxido de etileno) para dar un polímero de poliuretano que se dispersa subsiguientemente en agua y se extiende luego en cadena.

La combinación de una o más macromoléculas reticulables hiperramificadas y otros oligómeros reticulables o no reticulables si se utilizan polímeros dispersados de, se prepara muy convenientemente por mezcla física de las dis-

ES 2 298 268 T3

persiones acuosas correspondientes. No obstante, pueden utilizarse algunas veces otros métodos de preparación de la combinación. Un método de este tipo consiste en preparar la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas en solución como se ha expuesto previamente, y dispersar esta solución directamente en uno o más polímeros dispersados. Alternativamente, el disolvente puede eliminarse de la solución de una o más macromoléculas reticulables hiperramificadas, y la o las macromoléculas hiperramificadas secas se dispersa(n) directamente en uno o más polímeros dispersados. Otro método consiste en introducir la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas en una reacción acuosa de polimerización de radicales libres que produce el o los polímeros dispersados. Dicha introducción de macromolécula(s) reticulable(s) hiperramificada(s) puede realizarse al comienzo de la polimerización acuosa de radicales libres o durante una polimerización acuosa de radicales libres.

La o las macromoléculas reticulables hiperramificadas pueden diluirse también con diluyente reactivo (por ejemplo monómeros vinílicos) en cualquier etapa de su preparación y dispersarse luego en uno o más polímeros dispersados, seguido por polimerización del diluyente reactivo en presencia de la o las macromoléculas hiperramificadas y la o las dispersiones de polímero. Dependiendo opcionalmente de la naturaleza del diluyente reactivo, puede no ser necesaria ninguna polimerización adicional del diluyente reactivo.

Alternativamente, la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas y el o los polímeros dispersados pueden combinarse por preparación de una forma de polvo seco redispersable del o de los polímeros dispersados, seguido por dispersión del polvo seco redispersable directamente en una dispersión acuosa de la o de las macromoléculas reticulables hiperramificadas. Métodos para preparación de polvos secos redispersables a partir de emulsiones de polímero se describen por ejemplo en los documentos US 5962554, DE 3323804 y EP 0398576.

En una realización de la invención, la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas y el o los polímeros dispersados son compatibles en la composición acuosa de secado. Preferiblemente, la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas y el o los polímeros dispersados dan películas claras después de la formación de la película y después del recubrimiento de la composición acuosa sobre un sustrato.

Preferiblemente, las relaciones en peso de material sólido de macromolécula(s) reticulables hiperramificadas y otro u otros oligómeros reticulables o no reticulables si se utilizan al o a los polímeros dispersados en el intervalo de 100:0 a 10:90, más preferiblemente en el intervalo de 90:10 a 25:75, todavía más preferiblemente en el intervalo de 80:20 a 30:70 y especialmente en el intervalo de 65:35 a 30:70.

La composición acuosa de recubrimiento de la invención es particularmente útil como o para provisión del componente principal de las formulaciones de recubrimiento (es decir, la composición destinada a aplicación a un sustrato sin tratamiento o adiciones ulteriores a la misma) tales como composiciones de recubrimiento protectoras o decorativas (por ejemplo pintura, laca o barniz) donde una composición preparada inicialmente puede diluirse opcionalmente luego con agua y/o disolventes orgánicos y/o combinarse con ingredientes adicionales, o puede encontrarse en forma más concentrada por evaporación opcional de agua y/o componentes orgánicos del medio líquido de una composición preparada inicialmente. La composición de la invención puede contener co-disolvente o una mezcla de co-disolventes. Preferiblemente, la composición de la invención contiene $\leq 18\%$ en peso de co-disolventes, más preferiblemente $\leq 10\%$, todavía más preferiblemente $\leq 3\%$, especialmente $\leq 1\%$ y muy especialmente 0% en peso basado en la composición de la invención.

Preferiblemente, la tasa de evaporación del co-disolvente es $\leq 0,3$, mas preferiblemente, $\leq 0,15$, muy preferiblemente $\leq 0,05$, y especialmente $\leq 0,035$, y valores para tasas de evaporación fueron publicados por Texaco Chemical Company en un boletín titulado Solvent Data; Solvent Properties (1990). Estos valores se refieren a la tasa de evaporación de acetato de n-butilo para el cual la tasa de evaporación se define como 1,00. La determinación de las tasas de evaporación de disolventes que no están enumerados en este boletín es como se describe en ASTM D3539.

En una realización especial, la cantidad de co-disolvente utilizada en la composición de la invención está ligada preferiblemente al Mw de la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas en la composición. Para macromolécula(s) hiperramificada(s) con Mw comprendido en el intervalo de 1000 a 50.000 Daltons, la cantidad de co-disolvente es preferiblemente 0 a 15% en peso basada en el peso de la composición, más preferiblemente 0 a 10% en peso. Para macromolécula(s) hiperramificada(s) con Mw en el intervalo > 50.000 a 120.000 Daltons, las cifras correspondientes para la cantidad de co-disolvente preferida son 0 a 25% en peso, más preferiblemente 5 a 20% en peso.

Adicionalmente, existe también una relación preferida entre la cantidad de co-disolvente utilizada y la cantidad de sólidos de polímero aglomerante; a saber, la cantidad de co-disolvente es preferiblemente $\leq 50\%$ en peso basada en el peso de sólidos de polímero aglomerante en la composición, más preferiblemente $\leq 35\%$ en peso, más preferiblemente $\leq 20\%$ en peso, más preferiblemente $\leq 10\%$ en peso, y de modo especialmente preferible 0% en peso.

Una ventaja de la presente invención es que el co-disolvente puede si, como se requiere a menudo por razones ambientales y de seguridad, estar presente a una concentración muy baja debido a la naturaleza plastificante de la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas. Preferiblemente, la relación de disolvente a agua es inferior a 1,0, más preferiblemente inferior a 0,5, muy preferiblemente inferior a 0,3 y especialmente inferior a 0,15. El o los co-disolventes pueden añadirse todos ellos en el paso final de la formulación. Alternativamente, algo o la totalidad del co-disolvente en la formulación final puede ser el co-disolvente utilizado en la preparación de la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas. Una consideración importante cuando se selecciona un co-disolvente es si el co-disolvente

es compatible o no con la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas y/o el o los polímeros dispersados y el efecto de cualquier reparto del co-disolvente (y el reparto del co-disolvente en la fase de macromolécula hiperramificada (acuosa) frente a las partículas dispersadas de polímero es preferiblemente $> 1/1$, más preferiblemente $> 2/1$ y muy preferiblemente $> 3/1$). Si el co-disolvente es más compatible con el polímero el mismo hinchará el polímero, incrementado con ello la viscosidad global. Preferiblemente, cualquier co-disolvente presente en la composición acuosa de la invención es más compatible con la o las macromoléculas hiperramificadas que con el o los polímeros dispersados, por lo que el o los polímeros dispersados sufre(n) poco o ningún hinchamiento por el co-disolvente. La selección del co-disolvente está determinada a menudo por experimentación y/o por el uso de un concepto de parámetro de solubilidad, es decir la maximización de la diferencia en el parámetro de solubilidad del o de los polímeros dispersados y el disolvente conduce a una minimización de la absorción del co-disolvente por el o los polímeros dispersados. Los parámetros de solubilidad de una gama de disolventes y un método de contribución de grupos para evaluación de los parámetros de solubilidad de los polímeros han sido dados por E.A. Grulke en el "Polymer Handbook" (John Wiley, páginas 519-559, 1989) y por D.W. Van Krevelen y P.J. Hoftyzer en "Properties of Polymers. Correlations with Chemical Structure" (Elsevier, Nueva York, 1972, capítulos 6 y 8). La absorción de co-disolvente del o de los polímeros dispersados puede disminuirse por aumento del valor Tg de tal modo que el polímero o polímeros dispersados se encuentra en la región vítrea a la temperatura ambiente, o por pre-reticulación del o de los polímeros dispersados como se ha descrito arriba. Otras vías de introducción de pre-reticulación en el o los polímeros dispersados se conocen en la técnica; por ejemplo, el documento US 5169895 describe la preparación de dispersiones acuosas de poliuretano pre-reticuladas por el uso de isocianatos trifuncionales en la síntesis.

La composición acuosa de recubrimiento de la invención puede aplicarse a una diversidad de sustratos que incluyen madera, cartón, metales, piedra, hormigón, vidrio, tela, cuero, papel, plásticos, espuma y análogos, por cualquier método convencional con inclusión de aplicación a brocha, inmersión, recubrimiento en flujo, pulverización, etcétera. Dichas composiciones son, sin embargo, particularmente útiles para proporcionar recubrimientos, por ejemplo pinturas decorativas, sobre madera y cartón. El medio vehículo acuoso se elimina por secado natural o secado acelerado (por aplicación de calor) para formar un recubrimiento.

De acuerdo con una realización adicional de la invención, se proporciona un recubrimiento obtenido a partir de una composición acuosa de recubrimiento de la presente invención.

Un problema conocido con muchas composiciones de recubrimiento autooxidables es que los recubrimientos resultantes tienen cierta tendencia al amarilleo, en particular en los casos en que los grupos autooxidables se derivan de ácidos grasos poliinsaturados, tales como por ejemplo aceite de tung, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido araquidónico, ácido clupanadónico, y ácidos grasos que pueden obtenerse a partir de aceite de ricino deshidratado. Esto puede ser inaceptable dependiendo del color deseado del recubrimiento resultante. Preferiblemente, la composición acuosa tiene un índice de amarilleo inicial menor que 10, más preferiblemente menor que 7 y muy preferiblemente menor que 4, medido como se describe en esta memoria. Preferiblemente, la composición acuosa tiene un aumento de amarilleo en la oscuridad menor que 7, más preferiblemente menor que 5, muy preferiblemente menor que 3 y preferiblemente la composición acuosa tiene un aumento de amarilleo a la luz diurna menor que 4, preferiblemente menor que 3 y más preferiblemente menor que 2 como se mide por el método de ensayo descrito en esta memoria. Adicionalmente, el amarilleo absoluto (es decir amarilleo inicial más amarilleo debido al envejecimiento) de la composición acuosa es preferiblemente menor que 12, más preferiblemente menor que 10, todavía más preferiblemente menor que 8 y especialmente menor que 6.

En una realización adicional de la presente invención, se proporciona una composición acuosa de recubrimiento como se define en esta memoria, que comprende:

- i) 3 a 26% de una o más macromolécula(s) reticulable(s) hiperramificada(s) y/u oligómero(s) reticulable(s) en peso de la composición, del cual al menos 52% en peso es una macromolécula reticulable hiperramificada;
- ii) 0 a 6,5% de un oligómero no reticulable en peso de la composición;
- iii) 10 a 56% de uno o más polímeros dispersados en peso de la composición;
- iv) 0 a 15% de co-disolvente en peso de la composición;
- v) 5 a 65% de agua en peso de la composición;

donde $i) + ii) + iii) + iv) + v) = 100\%$.

En otra realización de la presente invención, se proporciona una composición acuosa de recubrimiento como se define en esta memoria que comprende:

- i) 15 a 40% de una o más macromoléculas reticulables, hiperramificada y/u oligómeras reticulables en peso referido a macromolécula(s) reticulable(s) hiperramificada(s), oligómero(s) reticulable(s), oligómero(s) no reticulable(s) y polímero(s) dispersado(s), de los cuales al menos 52% en peso es una macromolécula reticulable hiperramificada;

ES 2 298 268 T3

- ii) 0 a 10% de uno o más oligómeros no reticulable(s) referido al peso de macromolécula(s) reticulable(s) hiperramificadas, oligómeros reticulables, oligómeros no reticulables y polímeros dispersados;
- iii) 50 a 85% de polímeros dispersados referido al peso de macromoléculas reticulables hiperramificadas, oligómeros reticulables, oligómeros no reticulables y polímeros dispersados;

donde i) + ii) + iii) = 100%.

La composición acuosa de recubrimiento de la invención puede contener otros ingredientes convencionales que incluyen pigmentos, tintes, emulsionantes, agentes tensioactivos, plastificantes, espesantes, estabilizadores térmicos, agentes de nivelación, agentes anti-formación de cráteres, cargas, inhibidores de sedimentación, absorbedores UV, antioxidantes, dispersantes, agentes de fluidez, antiespumantes, promotores de adhesión, agentes de reticulación, co-disolventes, agentes humectantes y análogos introducidos en cualquier etapa del proceso de producción o subsiguientemente. Es posible incluir una cantidad de óxido de antimonio en las dispersiones para mejorar las propiedades de resistencia al fuego. Pueden añadirse opcionalmente uno o más agentes reticulantes externos a la composición acuosa de la invención a fin de favorecer la reticulación durante el secado. Ejemplos de grupos funcionales reactivos que pueden utilizarse como agente(s) reticulante(s) externo(s) incluyen, pero sin carácter limitante, grupos funcionales hidroxilo, que reaccionan con isocianato (opcionalmente bloqueado), melamina, o grupos funcionales glicourilo; grupos funcionales ceto, aldehído y/o acetoacetoxi-carbonilo que reaccionan con los grupos funcionales amina o hidrazina; grupos funcionales carboxilo que reaccionan con grupos funcionales aziridina, epoxi o carbodiimida; grupos funcionales silano que reaccionan con grupos funcionales silano; grupos funcionales epoxi que reaccionan con grupos amina o mercaptano, así como grupos funcionales carboxilo que sufren reticulación con iones metálicos (tales como cinc).

En particular, las composiciones acuosas de recubrimiento de la invención (en caso de ser autooxidables) y las formulaciones que contienen las mismas incluyen ventajosamente una o más sales secantes. Las sales secantes son bien conocidas en la técnica para mejorar adicionalmente el curado en las sustancias insaturadas formadoras de películas. Hablando en términos generales, las sales secantes son jabones metálicos, es decir sales de metales y ácidos carboxílicos de cadena larga. Se cree que los iones metálicos efectúan la acción de curado en el recubrimiento de película y los componentes de ácido graso confieren compatibilidad en el medio de recubrimiento. Ejemplos de metales secantes son cobalto, manganeso, circonio, plomo, neodimio, lantano y calcio. El nivel de sal o sales secantes en la composición es típicamente aquél que proporciona una cantidad de metal o metales comprendida en el intervalo de 0,01 a 0,5% en peso basado en el peso de la o las macromoléculas autooxidables hiperramificadas y/o polímero o polímeros autooxidables dispersados.

Las sales secantes se suministran convencionalmente como soluciones en disolvente mineral para uso en sistemas alquídicos suspendidos en disolventes. Las mismas pueden, sin embargo, utilizarse muy satisfactoriamente en composiciones acuosas de recubrimiento dado que pueden dispersarse normalmente en dichos sistemas con bastante facilidad. La o las sales secantes pueden incorporarse en la composición acuosa de recubrimiento en cualquier etapa conveniente. Por ejemplo, la o las sales secantes pueden añadirse antes de dispersión en agua. Pueden añadirse a las sales secantes aceleradores del secado. Aceleradores del secado adecuados incluyen 2,2'-bipiridilo y 1,10-fenantrolina.

Si se desea, la dispersión acuosa de la invención puede utilizarse en combinación con otras dispersiones o soluciones de polímero que no están de acuerdo con la invención.

Las Figuras 1 a 4 ilustran un perfil secante de una composición de recubrimiento de la presente invención [Ejemplo 12] donde la viscosidad en equilibrio se mide a medida que aumenta el contenido de sólidos.

La Figura 1 muestra el perfil de secado medido utilizando una tasa de cizallamiento de $0,0997 \text{ s}^{-1}$.

La Figura 2 muestra el perfil de secado medido utilizando una tasa de cizallamiento de $0,990 \text{ s}^{-1}$.

La Figura 3 muestra el perfil de secado medido utilizando una tasa de cizallamiento de $9,97 \text{ s}^{-1}$.

La Figura 4 muestra el perfil de secado medido utilizando una tasa de cizallamiento de $78,6 \text{ s}^{-1}$.

La presente invención se ilustra a continuación por referencia a los ejemplos que siguen. A no ser que se especifique otra cosa, todas las partes, porcentajes y relaciones se expresan basados en peso. El prefijo C antes de un ejemplo significa que este es comparativo. El término "práctico" significa que el ejemplo está de acuerdo con la invención. El término "no práctico" significa que el mismo no está de acuerdo con la invención (es decir, es comparativo).

Métodos de ensayo

Para ensayar el tiempo en envase abierto y el tiempo de borde húmedo se aplicaron composiciones acuosas como las preparadas en los ejemplos siguientes utilizando una varilla de alambre a una carta de prueba (18 x 24 cm, visualización de forma 8B, disponible de Leneta Company) con un espesor de película húmeda de $120 \mu\text{m}$. Las medidas del tiempo de borde húmedo y tiempo de abierto se realizaron a intervalos de tiempo regulares de acuerdo con el tiempo final esperado aproximado en cada caso (que se determinó aproximadamente a partir de una operación de prueba), dismi-

ES 2 298 268 T3

nuyendo los intervalos entre las medidas hacia el final de la operación. Las medidas se llevaron a cabo con niveles de humedad relativa de $50 \pm 5\%$, temperaturas de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y caudal de aire $\leq 0,1$ m/s.

Tiempo abierto

5 El tiempo abierto se determinó por aplicación a brocha a intervalos regulares (como se ha mencionado arriba) un área virgen de 75 cm^2 de la carta recubierta con una brocha (Monoblock nº 12, cerdas puras/poliéster 5408-12) que llevaba algo más de la composición con una presión de brocha de 100-150 g durante 30 segundos. En este tiempo se movió la brocha en una sucesión que comprendía 5 veces en la dirección de la anchura del sustrato y 5 veces en la
10 dirección de la longitud del sustrato antes de evaluar visualmente la homogeneidad del recubrimiento. Una vez que la composición transportada en la brocha ya no formaba una capa homogénea con el recubrimiento sobre el sustrato se consideró que el tiempo abierto había terminado.

Tiempo de borde húmedo

15 El tiempo de borde húmedo se determinó aplicando a brocha a intervalos de tiempo regulares (como se ha mencionado arriba) un área de borde virgen de 25 cm^2 de la carta recubierta con una brocha (Monoblock nº 12, cerdas puras/poliéster 5408-12) que llevaba algo más de la composición con una presión de brocha de 100-150 g durante 30 segundos. En este tiempo, la brocha se movió en un sentido que comprendía 5 veces en la dirección de la anchura del sustrato y 5 veces en la dirección de la longitud del sustrato, antes de evaluar visualmente la homogeneidad del recubrimiento. Una vez que la composición transportada en la brocha ya no formaba una capa homogénea con el recubrimiento sobre el sustrato y/o podía verse una línea de superposición visible, se consideró que el tiempo de borde húmedo había terminado.

Tiempo de secado

25 Para ensayar las etapas de exenta de polvo, no pegajoso y duro al tacto, la composición como se preparó en los ejemplos que siguen, se aplicó a una placa de vidrio con un espesor de película húmeda de $80\text{ }\mu\text{m}$. Los ensayos de tiempo de secado se realizaron a intervalos de tiempo regulares con niveles de humedad relativa de $50 \pm 5\%$,
30 temperaturas de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y un corriente de aire $\leq 0,1$ m/s.

Tiempo exento de polvo

35 El tiempo exento de polvo se determinó dejando caer un trozo de algodón en rama (aproximadamente 1 cm^3 , es decir $0,1\text{ g}$) sobre la película que se secaba desde una distancia de 25 cm. Si la pieza de algodón en rama podía desprenderse inmediatamente por soplado del sustrato por una persona sin dejar lana o traza alguna en o sobre la película, se consideró que la película estaba seca al polvo.

Tiempo no pegajoso

40 El tiempo no pegajoso se determinó poniendo una pieza del algodón en rama (de aproximadamente 1 cm^3 , $0,1\text{ g}$) sobre la película que se secaba y aplicando una placa metálico (con un diámetro de 2 cm) y luego un peso de 1 kg sobre la pieza de algodón en rama (durante 10 segundos). Si la pieza de algodón en rama podía desprenderse del sustrato a mano sin dejar algodón o marcas de ningún tipo en o sobre la película, se consideró que ésta era no pegajosa.

Tiempo duro al tacto

45 El tiempo duro al tacto se determinó poniendo la placa de vidrio recubierta en una balanza y apretando un pulgar sobre el sustrato con una presión de 7 kg. El pulgar se giró luego 90° a esta presión. Si la película no se deterioraba, el recubrimiento estaba seco al nivel del sustrato y se consideró que era duro al tacto.
50

Susceptibilidad de lijado

55 La susceptibilidad de lijado corresponde a la dureza de un recubrimiento en el punto de los ejemplos en que un recubrimiento puede limpiarse con arena adecuadamente. La composición preparada en los ejemplos que se describen a continuación se aplicó a una pieza de madera con un espesor de película húmeda de $120\text{ }\mu\text{m}$. El recubrimiento se eliminó por abrasión a mano con un papel de lija de finura de grano p150 a intervalos de tiempo regulares con niveles de humedad relativa de $50 \pm 5\%$, temperaturas de $23 \pm 2\%$ y un corriente de aire $\leq 0,1$ m/s. Cuando no se produjo atascamiento importante alguno (o el recubrimiento comenzó a desprender polvo) se consideró que el recubrimiento
60 era susceptible de lijado.

Viscosidad

65 Todas las medidas de viscosidad se realizaron en un Reómetro Bohlin VOR o un Reómetro AR1000N de TA Instruments, utilizando la geometría de copa & husillo/C14), cono & placa (CP5/30) y/o placa & placa (PP15), dependiendo de la viscosidad aproximada de la muestra a medir.

ES 2 298 268 T3

Viscosidad de la solución

Para las medidas de viscosidad de la solución (tanto a 50°C como a la temperatura ambiente, 23°C), se utilizó la geometría de Cono & Placa (CP5/30) y las medidas se realizaron a una tasa de cizallamiento de 92,5 s⁻¹. Si las soluciones de macromoléculas hiperramificadas tenían una viscosidad demasiado baja para mantenerse entre el cono y la placa, se utilizó la geometría de Copa & Husillo C14 y las medidas de viscosidad se realizaron a una tasa de cizallamiento de 91,9 s⁻¹. Para ambas geometrías, la separación entre el Cono y la Placa (o entre la Copa y el Husillo) se ajustó a 0,1 mm, antes de cada medida. Las viscosidades de la solución de las macromoléculas hiperramificadas se midieron utilizando los sistemas de disolvente y las condiciones que se definen en esta memoria en la exposición de la invención:

1. La solución con 80% de sólidos: La macromolécula hiperramificada se diluyó (en caso necesario) con el disolvente apropiado hasta una solución con 80% de sólidos (en NMP, BG o una mezcla de NMP y BG en cualquier relación) que se homogeneizó por agitación de la solución durante 15 minutos a 50°C.
2. La solución con 70% de sólidos: la macromolécula hiperramificada se diluyó con el disolvente (o mezcla de disolventes) apropiado(a) para dar como resultado una solución con 70% de sólidos (en NMP/agua/DMEA o en BG/agua/DMEA, o en (una mezcla de NMP y BG en cualquier relación)/agua/DMEA; en ambas mezclas de disolventes, los disolventes deberían estar presentes en una relación en peso de 20/7/3, respectivamente) que se homogeneizó por agitación de la solución durante 15 minutos a 50°C. La solución resultante se enfrió subsiguientemente a 23 ± 2°C antes de la medida de la viscosidad.
3. Una muestra de solución de macromolécula hiperramificada se dispuso en la geometría de medida apropiada (geometría de Cono & Placa CP5/30 o de Copa & Husillo C14). La viscosidad de la solución de la macromolécula hiperramificada se midió a una temperatura de 50°C para la solución de la macromolécula hiperramificada con 80% de sólidos, y a la temperatura ambiente para la solución de macromolécula hiperramificada con 70% de sólidos. Se utilizó una unidad de calentamiento/enfriamiento en la geometría de medida para controlar las temperaturas.

30 Viscosidad en equilibrio

Las medidas de la viscosidad en equilibrio se realizaron con la geometría de placa & placa, con una placa superior de 15 mm (P15) y una placa inferior de 30 mm (P30). La separación entre las dos placas se ajustó a 1,0 mm. Todas las composiciones se utilizaron a nivel de sólidos al que se habían preparado y no se diluyeron a niveles más bajos de sólidos.

Paso 1: Se proporcionaron tres cartas de prueba con recubrimientos de espesor de película idéntico. Los se aplicaron con una varilla de alambre de 120 μm y el espesor de película real (y su uniformidad) se comprobaron con un calibre de película húmeda, 20-370 μm, de Braive Instruments. Las cartas se secaron en condiciones idénticas en un ambiente en el que la corriente de aire era < 0,1 m/s.

Paso 2: Se utilizó una carta de prueba para determinar el aumento de sólidos con el tiempo. El peso de la película se monitorizó a lo largo del tiempo, comenzando inmediatamente después de la aplicación de la película. Después de calcular el contenido de sólidos para cada medida, pudo construirse una curva sólidos-tiempo y se calculó una línea de tendencia para los sólidos de la película en función del tiempo de secado.

Paso 3: Se utilizaron las otras dos cartas de prueba para determinar la viscosidad en equilibrio a lo largo del tiempo. Aproximadamente cada 5 minutos se rascó una muestra de una carta de prueba (por orden aleatorio) y se midió a 23°C la viscosidad de esta muestra con tasas de cizallamiento representativas de 0,0997 s⁻¹, 0,990 s⁻¹, 9,97 s⁻¹ y 78,6 s⁻¹. Las medidas se continuaron durante 90 minutos, a no ser que el muestreo reproducible de las cartas de prueba no pudiera realizarse adecuadamente dentro de dicho periodo de tiempo (debido, por ejemplo, al secado de la película hasta alcanzar el Tiempo exento de polvo).

Paso 4: La curva de secado final de los recubrimientos como se muestra en las Figuras 1 a 4 (en las cuales la viscosidad en equilibrio se representa en función de los sólidos de la película que se secaba) pudo construirse a partir de la curva sólidos-tiempo (paso 2) y los datos de viscosidad en equilibrio (paso 3). Si la viscosidad en equilibrio a una tasa de cizallamiento de 9,97 s⁻¹ es menor que la viscosidad en equilibrio a una tasa de cizallamiento de 0,99 s⁻¹, la cual es a su vez menor que la viscosidad en equilibrio a una tasa de cizallamiento de 0,0997 s⁻¹, la composición puede considerarse como fluidificable por cizallamiento. Si ocurría esto, la viscosidad en equilibrio a 78,6 s⁻¹ no se midió siempre dado que la misma sería inherentemente menor que la viscosidad en equilibrio a una tasa de cizallamiento de 9,97 s⁻¹.

Medida del amarilleo

El amarilleo de un recubrimiento reciente y el amarilleo incrementado de un recubrimiento expuesto a la luz diurna o la oscuridad durante un periodo de tiempo especificado se determinó utilizando un Colorímetro Tristimulus constituido por una estación de datos, un medidor de micro-color, una placa de calibración con un valor x, y y z definido, y una impresora. El equipo se calibró para los valores definidos de la placa de calibración y se midieron

ES 2 298 268 T3

luego las coordenadas de color L, a y b. Las coordenadas de color definen el brillo y el color en una escala de color, en la cual “a” es una medida de la tonalidad roja (+a) o tonalidad verde (-a) y “b” es una medida del amarillo (+b) o la tonalidad azul (-b), (cuanto más amarillo es el recubrimiento, tanto mayor es el valor de “b”). Las coordenadas “a” y “b” se aproximan a 0 para colores neutros (blanco, grises y negros). Cuando mayores son los valores para “a” y “b”, tanto más saturado es un color. La luminosidad “L” se mide en una escala que va desde 0 (blanco) a 100 (negro).

El amarillo a la luz diurna se define como el aumento de la tonalidad amarilla (Δb día) del recubrimiento durante el mantenimiento a $23^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ y en luz diurna durante 28 días. El amarillo en la oscuridad se define como el aumento en el amarillo (Δb noche) del recubrimiento durante el mantenimiento a $23 \pm 2^\circ\text{C}$, en la oscuridad durante 14 días.

Determinación del Peso Molecular

Los análisis por cromatografía de permeación de gel (GPC) para la determinación de los pesos moleculares de los polímeros se realizaron en un GPC 2690 de Alliance Waters con dos columnas PL-gel consecutivas (tipo Mixed-C, l/d = 300/7,5 mm) utilizando tetrahidrofurano (THF) como el eluyente a $1\text{ cm}^3/\text{min}$ y utilizando un detector de índice de refracción Alliance Waters 2410. Se utilizó una serie de patrones de poliestireno (analizados de acuerdo con DIN 55672) para calibrar el GPC.

Muestras correspondientes a aproximadamente 16 mg de material sólido se disolvieron en 8 cm^3 de THF, y las mezclas se agitaron hasta que se hubieron disuelto las muestras. Las muestras se dejaron en reposo durante al menos 24 horas para su “desenrollado” completo y se filtraron a continuación (Gelman Acrodisc 13 ó 25 mm & slash; CR PTFE; $0,45\ \mu\text{m}$) y se pusieron en la unidad de auto-muestreo del GPC.

Todas las especies con un peso molecular menor que 1000 Daltons se ignoran cuando se calculan el Mw y el PDI para los oligómeros. Cuando se utilizan Daltons en esta solicitud para proporcionar datos de peso molecular, debe entenderse que éste no es un peso molecular verdadero, sino un peso molecular medido contra patrones de poliestireno como se ha descrito arriba.

Ensayo de centrifugación para la determinación de la solubilidad en agua

Una muestra de, por ejemplo, una molécula reticulable hiperramificada se dispersó en agua y se diluyó con agua/amoniaco hasta 10% de sólidos, y se ajustó el pH al pH deseado, dentro de un intervalo de 2 a 10, y se centrifugó luego la dispersión durante 5 horas a 21.000 rpm a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ en una centrífuga Sigma 3K30 (21.000 rpm corresponde a una fuerza centrífuga de 40.000 g). El pH elegido debería ser el pH para el cual se espera que el oligómero vinílico reticulable tenga la solubilidad máxima, por ejemplo, a menudo un pH de aproximadamente 9 es adecuado para dispersiones aniónicas estabilizadas y un pH de aproximadamente 2 es adecuado a menudo para dispersiones catiónicas estabilizadas. Después de centrifugación, se tomó una muestra del líquido sobrenadante y se evaporó durante 1 hora a 105°C para determinar el contenido de sólidos del líquido sobrenadante. El porcentaje de solubilidad en agua se calculó dividiendo las cantidades de sólidos (en gramos) del sobrenadante por la cantidad total de sólidos puesta en el tubo de centrifuga y multiplicando este valor por 100.

Resistencia al Agua

Las composiciones preparadas en los ejemplos se vertieron sobre cartas de prueba Leneta Forma 2C con un espesor de película de $120\ \mu\text{m}$. Las películas se secaron a la temperatura ambiente durante 4 horas y a 50°C durante 16 horas. Después que las mismas se enfriaron a la temperatura ambiente, se ensayaron las películas respecto a resistencia al agua. Se pusieron unas cuantas gotas de agua sobre las películas y se cubrieron con un vidrio de reloj. Se retiró el agua después de 16 horas a la temperatura ambiente y se evaluó el deterioro del recubrimiento inmediatamente y después de 4 horas de recuperación. 0 significa que el elemento se disuelve, 5 significa que el recubrimiento no se ve afectado en absoluto.

Resistencia a los Detergentes

Las composiciones preparadas en los ejemplos se aplican por vertido sobre cartas de prueba Leneta Forma 2C con una impresión de película de $120\ \mu\text{m}$. Las películas se secaron a la temperatura ambiente durante 4 horas y a 50°C durante 16 horas. Después que las mismas se enfriaron a la temperatura ambiente, se ensayaron las películas respecto a resistencia a los detergentes. Se pusieron unas cuantas gotas de detergente sobre las películas y se cubrieron con un vidrio de reloj. Se retiró el detergente después de 16 horas a la temperatura ambiente y se evaluó el deterioro del recubrimiento inmediatamente y después de 4 horas de recuperación. 0 significa que el elemento se disuelve, 5 significa que el recubrimiento no se ve afectado en absoluto.

ES 2 298 268 T3

Materiales y Abreviaturas Utilizados

	DEA =	N,N-dietiletanolamina
5	Cardura E10 =	Éster 2,3-epoxipropílico de ácido neodecanoico, disponible de Shell
	MPEG750 =	Metoxipolietilen-glicol (Mn aproximadamente 750)
10	DMPA =	Ácido dimetilolpropiónico
	NMP =	N-metil-pirrolidona
	TDI =	tolueno-diisocianato
15	Dowanol DPM =	dipropilen-glicol-monometil-éter
	DAPR05005 =	sal secante disponible de Profiltra
20	1,4-CHDM =	1,4-ciclohexanodimetanol
	Voranol P-400 =	polipropilenglicol disponible de DOW Chemical
	A1310 =	componente silano con funcionalidad NCO disponible de CK Witco Corporat
25	DMBA =	ácido dibutilbutanoico
	TMPME =	trimetilolpropanomonoalil-éter
30	TMPDE =	trimetilpropanodialiléter
	IPDI =	isoforona-diisocianato
	TEA =	trietilamina
35	Combi LS =	sal secante disponible de Servo Delden
	Boltom H20 =	polímero dendrítico disponible de Perstorp
40	Nouracid LE80 =	ácido graso de aceite de linaza disponible de AKZO Nobel
	Fastcat 2005 =	cloruro de estaño(II) disponible de Elf-Atochem
	MEK =	metil-etil-cetona
45	Atlas 4809 =	alcoxilato de alquil-fenol disponible de ATLAS Chemie
	Atpol E5720/20 =	etoxilato de alcohol graso disponible de Uniqema
50	AP =	persulfato de amonio
	Aerosol OT-75 =	dioctilsulfosuccinato de Sodio disponible de Cytec
	MMA =	metacrilato de metilo
55	n-BA =	acrilato de n-butilo
	AA =	ácido acrílico
60	SLS =	lauril-sulfato de sodio
	Akyposal NAF =	dodecibencenosulfonato de sodio disponible de KAO Chemicals
	Natrosol 250LR =	hidroxietil-celulosa disponible de Hercules
65	Akyporox OP-250V =	etoxilato de octilfenol disponible de KAO Chemicals
	Surfactant =	éster fosfato de etoxilato de nonil fenol disponible de KAO Chemicals

ES 2 298 268 T3

5	Veova 10 =	vinil-éster de ácido versático disponible de Shell
	Desmodur W =	diciclohexil-metano-diisocianato disponible de Bayer
	Priplast 3192 =	ácido dímero de poliéster polioliol disponible de Uniqema
	BMA =	metacrilato de n-butilo
	t-BHPO =	hidroperóxido de t-butilo
10	Fe ^{III} .EDTA =	ácido etileno-diamina-tetraacético, sal férrica
	IAA =	ácido isoascórbico, solución
15	STY =	estireno
	2-EHA =	acrilato de 2-etilhexilo
	Dynasilan MEMO =	3-metacriloxipropiltrimetoxisilano disponible de Degussa
20	HEMA =	metacrilato de hidroxietilo
	TEGDMA =	dimetacrilato de trietilenglicol
25	OMKT =	n-octil-mercaptano
	TAPEH =	terc-amilperoxi-2-etil-hexanoato
	Silquest A.174NT =	γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano disponible de Witco
30	Agua =	agua desmineralizada
	PW602 =	dispersión transparente de óxido de hierro rojo disponible de Johnson Matthey
35	IMCI =	3(4)-isocianatometil-3(4)-metil-ciclohexil-isocianato (mezcla de isómeros)
	AMP-95 =	2-amino-2-metil-1-propanol de Intergrated Chemicals bv, al 95% en agua
	Dehydran 1293 =	aditivo antiespumante disponible de Cognis, al 10% en butil-glicol
40	Surfinol 104E =	agente humectante disponible de Air Products, al 50% en etilen-glicol
	NeoCryl BT-24 =	emulsión acrílica de polímero disponible de NeoResins (Avecia bv).

45 *Preparación de un aducto MPEG750/SAN poli-alcoxilado*

Un matraz de 2 l con 3 bocas y fondo redondo, equipado con agitador, se cargó con metoxipolietilen-glicol (Mn aprox. 750; 1323,53 g) y anhídrido succínico (176,47 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó a 120°C, y se agitó a esta temperatura hasta que hubo reaccionado todo el anhídrido, a juzgar por el espectro Infrarrojo de la mezcla de reacción (los grupos anhídrido exhiben típicamente dos absorciones a 1785 cm⁻¹ y 1865 cm⁻¹, que desaparecían y eran reemplazadas por una nueva absorción de éster-carbonilo a 1740 cm⁻¹). El producto líquido claro se enfrió luego a 50°C y se recogió. El producto solidificó cuando se dejó en reposo a la temperatura ambiente.

55 *Macromolécula A1 reticulable hiperramificada*

Un matraz reactor de 2 litros, con 5 bocas, provisto de agitador, termómetro y condensador provisto a su vez de trampa de condensado Dean-Stark, se cargó con Boltorn H20 (marca comercial de Perstorp AB; 150,00 g), el aducto MPEG750/SAN preparado anteriormente (283,01 g), Nouracid LE80 (ácido graso de aceite de linaza, marca comercial de AKZO Nobel; 279,68 g) y Fastcat 2005 (cloruro estannoso (II), marca comercial de Elf-Atochem; 0,18 g) en atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó a 230°C y se recogió agua. La mezcla se mantuvo a 230°C hasta que se obtuvo un índice de acidez menor que 10 mg KOH/g. El poliéster hiperramificado resultante tenía una viscosidad de 3,2 Pa.s, cuando se midió a una tasa de cizallamiento de 91,9 s⁻¹, a 50°C y para un contenido de sólidos de 80% en peso en NMP, y una viscosidad de 3,5 Pa.s, cuando se midió a una tasa de cizallamiento de 91,9 s⁻¹, a 23°C y para un contenido de sólidos de 70% en peso en una mezcla de disolventes NMP/H₂O/DMEA = 20/7/3.

ES 2 298 268 T3

Las macromoléculas reticulables hiperramificadas A2 a A9 se prepararon utilizando el procedimiento para A1, utilizando los componentes enumerados en la Tabla 1 siguiente, con los cambios siguientes:

5 Se realizó una post-modificación con anhídrido succínico (SAN) (A3 y A6) se realizó por mezcla del poliéster hiperramificado con funcionalidad OH y SAN a 50°C, seguido por calentamiento de la mezcla de reacción a 120°C. La mezcla se agitó a esta temperatura hasta que hubo reaccionado todo el anhídrido, a juzgar por el espectro infrarrojo de la mezcla de reacción (los grupos anhídrido muestran típicamente dos absorciones a 1785 cm⁻¹ y 1865 cm⁻¹, que desaparecían y eran reemplazadas por una nueva absorción de éster-carbonilo a 1740 cm⁻¹). Se utilizó N,N-dimetilamino-piridina (DMAP) como catalizador y puede utilizarse opcionalmente NMP como co-disolvente en esta
10 reacción.

La post-modificación A1310 con 3-isocianato-propil-trietoxi-silano (IPTS), en A4 se realizó por mezcla del poliéster hiperramificado con funcionalidad OH e IPTS a la temperatura ambiente, seguido por adición de una cantidad catalítica de dilaurato de dibutilestano (DBTDL) y calentamiento subsiguiente de la mezcla de reacción a 90°C hasta que hubo reaccionado todo el isocianato, a juzgar por el espectro infrarrojo de la mezcla de reacción (los grupos NCO exhiben típicamente una absorción a 2275 cm⁻¹). En esta reacción se utilizó como co-disolvente NMP.
15

El poliéster hiperramificado A5, con una combinación de funcionalidad ácido graso y alilo, se preparó por la post-reacción de un poliéster hiperramificado con funcionalidad OH tal como el oligómero A7 con 3(4)-isocianatometil-3(4)-metil-ciclohexil-isocianato (IMCI; mezcla de isómeros) a 50°C y a una relación NCO/OH de 2/1, seguido por la reacción de los grupos NCO residuales con dialilamina a 50°C y a una relación NCO/NH de 0,98. Finalmente, se añadieron unas cuantas gotas de metanol a la mezcla para eliminar las trazas de funcionalidad NCO residual. En esta
20 reacción se utilizó como co-disolvente NMP.

25 *Solubilidad en agua*

Las macromoléculas hiperramificadas A6, A7 y A3 tenían una solubilidad en agua de 77%, 7,5% y 18% respectivamente, como se midió por el ensayo de centrifuga.
30

(Tabla pasa a página siguiente)

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 298 268 T3

TABLA 1

Componentes	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
Núcleo (Boltorn Hxx)	H20	H20	H20	H20	H30	H20	H30	(***)	H20
Núcleo (g)	182,28	342,15	55,39	81,11	99,82	588,00	587,36	216,90	352,6
SSBA (g)	-	-	7,05	-	-	-	-	-	-
Ácido benzoico (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ácido levulínico (g)	-	90,12	-	-	-	-	74,32	-	-
Ácido graso	NA	-	-	NA	NA	NA	PF	NA	PF
Ácido graso (g)	345,96	-	-	179,61	30,46	1302,00	718,08	196,52	617,1
Ácido láurico (g)	-	349,78	53,41	-	59,92	-	-	-	-
MPEG 750/SAN (g)	351,33	97,96	38,02	-	27,74	-	477,73	-	-
NMP (g)	-	-	12,30	-	-	-	-	-	-
SnCl ₂ .H ₂ O (g)	0,25	-	-	0,07	-	0,50	-	-	-
Índice de acidez (mg KOH/g)	7,3	4,0	6,2	5,3	6,5	5,3	6,6	0,9	5,8
Silquest A1310 (g)	-	-	16,00	-	-	-	-	-	-
IMCI (g)	-	-	-	38,85	-	-	-	-	-
Dialil-amina (g)	-	-	-	21,28	-	-	-	-	-
SAN (g)	-	52,34	-	-	27,20	-	56,20	22,00	-
DMAP (g)	-	0,50	-	-	0,10	-	0,78	0,50	-
DBTDL (g)	-	-	0,02	0,02	-	-	-	-	-
NMP (g)	-	103,36	30,00	78,54	59,30	-	-	105,36	-
Índice de acidez final (mg KOH/g)	7,3	44,4	5,1	3,4	57,8	5,3	25,4	24,2	5,8
Viscosidad de solución*	391	297	4880	183	3800	122	1620	1680	0,03
Viscosidad de solución**	1650	1830	8310	642	12900	901	6900	11700	0,14
Mw	19683	9526	43994	7882	41147	9253	10897	8903	5822
PDi	6,21	2,49	18,98	4,16	7,91	2,12	2,81	2,61	1,60
* 80% de sólidos en NMP o BG a 91,9 s ⁻¹ (mPa.s) y a 50°C,									
** 70% de sólidos en NMP/H ₂ O/DMEA a 91,9 s ⁻¹ (mPa.s) y a 23°C,									
*** Producto de 112,8 g de anhídrido 1,2-ciclohexano-dicarboxílico y 116,57 g de diisopropanolamina, NA = NourAcid LE80 PF = PRIFAC 8961									

55 *Dispersión DA1 de macromolécula reticulable hiperramificada*

60 Una porción del poliéster A1 hiperramificado (500,00 g) se calentó a 70°C y se diluyó con N-metil-pirrolidona (NMP; 113,50 g), monometil-éter de dipropilenglicol (DPM; 63,00 g). Finalmente, se añadió una sal secante (Dapro 5005, Marca Comercial de Profiflra; 7,20 g). La solución resultante se dispersó en agua por adición de agua caliente (50°C; 1310,30 g) durante un periodo de 10 minutos a la solución agitada del oligómero hiperramificado. La dispersión resultante DA1 se agitó durante 30 minutos adicionales a 50°C y se enfrió subsiguientemente a la temperatura ambiente, después de lo cual se guardó en una atmósfera de nitrógeno

65 La dispersión DA1 tenía un contenido de sólidos de 37,85%.

Las dispersiones de macromoléculas reticulables hiperramificadas DA2 a DA10 se prepararon de acuerdo con procedimientos similares utilizando los componentes enumerados a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

Componentes	DA2	DA3	DA4	DA5	DA6	DA7	DA8	DA9	DA10
MM	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
MM (g)	250,00	50,00	43,60	75,00	50,00	40,00	300,00	80,00	300
NMP	62,50	6,25	-	-	-	10,00	75,00	20,00	-
DPM	31,25	6,61	-	7,50	5,00	5,00	37,50	10,00	-
Sal secante	DAPRO 5005	-	-	DAPRO 5005	Durham VX74	DAPRO 5005	Borchersdry VP0133	DAPRO 5005	DAPRO 5005
Sal secante (g)	6,25	-	-	0,50	0,25	0,08	10,00	0,80	6
Atlas G5000	-	-	-	3,00	-	2,10	-	-	16,15
Neut. A	DMEA	NH ₃	-	-	Et ₃ N	-	NH ₃	DMEA	-
Neut. A (g)	0,97	2,91	-	-	5,22	-	11,30	3,45	-
Agua (g)	312,57	88,41	95,92	40,13	57,96	27,02	437,73	151,58	312
Aditivo	-	ADH	-	-	-	Combi LS	ADH	-	-
Aditivo (g)	-	2,77	-	-	-	0,74	4,96	-	-
Sólidos (%)	37,87	29,97	24,89	50,12	36,21	50,43	30,33	31,22	50
pH	7,0	8,0	7,5	7,4	7,4	4,8	7,8	8,1	5,1
MM = macromolécula Neut. A = agente neutralizante NH ₃ utilizado como (25% aq)									

ES 2 298 268 T3

Preparación de un oligómero de uretano reticulable U1, y su dispersión DU1

El primer paso de esta preparación proporciona un material reactivo con isocianato que lleva grupos reticuladores para uso en la síntesis del oligómero de poliuretano auto-reticulable, siendo los grupos reactivos con isocianato hidroxilo y siendo los grupos reticuladores grupos de ácido graso. Un matraz de 1 l con fondo redondo y 3 bocas, equipado con agitador y termómetro, se cargó con N,N-dietanolamina (DEA) (100,00 g), NaOMe (0,52 g) y aceite de girasol (505,10 g) en atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción turbia se agitó a 110-120°C hasta que se obtuvo una mezcla clara. Se continuó agitando a la temperatura indicada hasta que se alcanzó una conversión de DEA de al menos 90%, como se determinó por titulación de la funcionalidad amina residual en el producto con HCl acuoso 1N. Se alcanzó una conversión de 94%. El producto se enfrió luego a la temperatura ambiente y se guardó bajo nitrógeno

En el segundo paso, se cargó un matraz de 1 l con 3 bocas y fondo redondo, equipado con agitador y termómetro, con ácido dimetilolpropanoico (DMPA; 19,36 g), N-metil-pirrolidona (NMP; 92,50 g), metoxipolietilen-glicol (MPEG750; 18,87 g), ciclohexano-dimetanol (CHDM; 8,97 g), la mezcla alquídico-poliol arriba descrita (260,43 g) y tolueno-diisocianato (TDI; 99,89 g). El reactor se purgó con nitrógeno y la mezcla de reacción se calentó lentamente a 50°C y se agitó a esta temperatura durante 1 hora en atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó luego a 80°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. El oligómero H alquídico-uretano exento de NCO resultante se enfrió luego a 70°C y se diluyó con dipropilenglicol-monometil-éter (51,38 g), N,N-dimiletanolamina (DMEA; 10,27 g), DAPRO 5005 (5,84 g) y agua (155,43 g). La mezcla se homogeneizó a 55 hasta 60°C y se introdujo subsiguientemente en agua (907,1 g; 50°C) en un reactor separado en atmósfera de nitrógeno. La dispersión del producto se enfrió a la temperatura ambiente, se filtró y se guardó en atmósfera de nitrógeno. La dispersión DU1 tiene un contenido de sólidos de 24,2%, índice de acidez de 19,1 mg KOH/g, y un pH de 7,1.

La viscosidad de una solución con 80% de sólidos de U1 en NMP (50°C, tasa de cizallamiento 91,1 s⁻¹) es 6,6 Pa.s.

La viscosidad de una solución con 70% de sólidos de U1 en NMP/H₂O/DMEA (20/7/3) (23°C, tasa de cizallamiento 91,9 s⁻¹) es 10,9 Pa.s.

Análisis GPC: Mw = 4.917; Mn = 2.535; PDI = 1,94.

Preparación de un oligómero U2 de uretano no reticulable, y su dispersión DU2

En atmósfera de nitrógeno, un matraz de 1 l con 3 bocas y fondo redondo, equipado con agitador y termómetro, se cargó con ácido dimetilolpropanoico (DMPA; 48,00 g), N-metil-pirrolidona (NMP; 240,00 g), metoxipolietilenglicol (MPEG750; 19,20 g) y polipropileno-glicol (Voranol P400, marca comercial de Dow Europe; 618,64 g). A 50°C, se añadió a esta mezcla de polioles tolueno-diisocianato (TDI; 274,16 g) mientras se agitaba el contenido del reactor. Después que se hubo completado la adición de TDI, la mezcla de reacción se calentó a 80°C y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. El oligómero U2 de uretano exento de NCO resultante se enfrió luego a 70°C.

Una porción de este oligómero de uretano (949,80 g) se diluyó con dipropilenglicol-monometiléter (97,60 g) y N,N-dimiletanolamina (DMEA; 25,51 g) a 60°C, y la mezcla resultante se agitó durante 15 minutos a esta temperatura. Se añadió luego agua caliente (50°C; 295,25 g) y la predispersión resultante se agitó durante 15 min adicionales a 55 hasta 60°C. Una porción de 1100,00 g de esta mezcla se añadió subsiguientemente a agua (919,97 g; 50°C) en un reactor separado durante un periodo de 60 minutos en atmósfera de nitrógeno. Una vez completada la adición, la dispersión final se agitó durante 15 minutos adicionales a 45-50°C, se enfrió luego a la temperatura ambiente, se filtró y se guardó bajo nitrógeno. La dispersión de DU2 tiene un contenido de sólidos de 24,2%.

La viscosidad de una solución con 80% de sólidos de U2 en NMP (50°C, tasa de cizallamiento 91,1 s⁻¹) es 57 Pa.s.

La viscosidad de una solución con 70% de sólidos de U2 en NMP/H₂O/DMEA (20/7/3) (23°C, tasa de cizallamiento 91,9 s⁻¹) es 36,7 Pa.s.

Análisis GPC de U2: Mw = 10.251; Mn = 4.476; PDI = 2,29.

Preparación del polímero vinílico dispersado P1

Un matraz de vidrio de 2 l con 3 bocas y fondo redondo, equipado con agitador, termómetro y rompedores de turbulencia se cargó con agua desmineralizada (652,57 g), Atpol E5720/20 (4,99 g) y Bórax.10H₂O (3,57 g) en atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó mientras se agitaba a 80°C y se añadió luego una solución de AP (2,31 g) en agua desmineralizada (16,00 g). En un embudo de goteo se preparó una pre-emulsión por agitación de una mezcla de agua desmineralizada (161,87 g), Atpol E5720/20 (94,85 g), Aerosol OT-75 (7,20 g), Bórax.10H₂O (1,07 g), MMA (534,18 g), n-BA (444,32 g) y AA (19,97 g). Se añadió 5% de esta pre-emulsión al reactor a 80°C durante 5 minutos. El resto se añadió al reactor a lo largo de 160 minutos a 85°C. Se añadió al reactor una solución de AP (0,53 g) en agua desmineralizada (7,88 g) durante los 15 primeros minutos de introducción de la alimentación pre-emulsionada. Se mantuvo luego el contenido del reactor a 85°C durante 30 minutos, y se enfrió después a la temperatura ambiente. El pH se ajustó a 8 hasta 8,5 con amoniaco acuoso al 12,5%. El producto resultante (P1) se filtró y se recogió.

ES 2 298 268 T3

Las propiedades de P1 se enumeran en la Tabla 5.

Preparación de un polímero vinílico secuencial dispersado P2

5 Un matraz de vidrio de 2 l con 3 bocas y fondo redondo, equipado con agitador, termómetro y rompedores de turbulencia, se cargó con agua desmineralizada (990,94 g), SLS (30%, 0,55 g), y NaHCO₃ (4,44 g) en atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó mientras se agitaba a 80°C y se añadió luego una solución de AP (0,89 g) en agua desmineralizada (5,00 g). En un embudo de goteo se preparó una mezcla de monómeros por agitación de MMA (140,48 g), n-BA (207,71 g) y AA (7,11 g). Se añadió 10% de esta mezcla al reactor a 80°C. El resto se alimentó al reactor a lo largo de un periodo de 40 minutos a 85°C. Se añadió al mismo tiempo el contenido de un embudo de goteo separado, que contenía agua desmineralizada (20,00 g), AP (0,36 g) y SLS al 30% (11,62 g). El contenido del reactor se mantuvo a 85°C durante 30 minutos. Se preparó una segunda mezcla de monómeros en un embudo de goteo que contenía MMA (464,91 g), n-BA (57,37 g) y AA (10,66 g). La mezcla se alimentó al reactor después del periodo de 30 minutos en 60 minutos. Se añadió al mismo tiempo el contenido de un embudo de goteo separado, que contenía agua desmineralizada (30,00 g), AP (0,53 g) y SLS al 30% (17,44 g). El contenido del reactor se mantuvo a 85°C durante 45 minutos y se enfrió luego a la temperatura ambiente. El pH se ajustó a 8 hasta 8,5 con amoníaco acuoso al 12,5%. El producto resultante P2 se filtró y se recogió.

Las propiedades de P2 se enumeran en la Tabla 5.

Preparación del polímero vinílico dispersado P3

25 Un reactor de vidrio de 2 l con 3 bocas y fondo redondo, equipado con agitador, termómetro y rompedores de turbulencia, se cargó con agua desmineralizada (194,50 g), Akyposal NAF (3,00 g), Bórax.10H₂O (1,25 g), ácido acético (0,50 g) y Natrosol 250LR (10,00 g) en atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó mientras se agitaba a 60°C y se añadió luego una solución de AP (0,50 g) en agua desmineralizada (10,00 g). En un embudo de goteo se preparó una pre-emulsión por agitación con agua desmineralizada (171,71 g), Akyposal NAF (3,00 g), Bórax.10H₂O (1,25 g), ácido acético (0,50 g) y Akyporox OP-250V (14,29 g) seguido por VeoVa10 (125,00 g) y acetato de vinilo (375,00 g). Se añadió 10% de esta mezcla al reactor a 60°C. La mezcla se calentó mientras se agitaba a 80°C. El resto se alimentó al reactor a lo largo de 90 minutos a 80°C. Se añadió al mismo tiempo el contenido de un embudo de goteo separado, que contenía una solución de AP (1,15 g) en agua desmineralizada (60,00 g). Después de ello se mantuvo el contenido del reactor a esta temperatura durante 120 minutos y se enfrió luego a la temperatura ambiente. El pH se ajustó a 8 hasta 8,5 con amoníaco acuoso al 12,5%. El producto resultante P3 se filtró y se recogió.

Las propiedades de P3 se enumeran en la Tabla 5.

Preparación del polímero uretano-acrílico dispersado P4

40 Etapa 1: Un matraz de 1 l con 3 bocas y fondo redondo, equipado con agitador y termómetro, se cargó con NMP (100,00 g), DMPA (24,00 g), Desmodur W (152,68 g) y Priplast 3192 (223,33 g) en atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó a 55°C, se añadió octoato de estaño (0,05) y se elevó la temperatura a 90-95°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora antes de añadir octoato de estaño (0,05) y la mezcla se mantuvo a 90°C durante 1 hora más. Se encontró que la concentración de NCO de la mezcla era 4,83%. El prepolímero de uretano terminado en NCO resultante (500,05 g) (del cual se tomaron muestras con un peso total de 10,0 g para determinación del % de NCO dejando 490,05 g de prepolímero) se enfrió luego a 70°C, se neutralizó con TEA (17,75 g), se diluyó con BMA (196,02 g) y se homogeneizó durante 15 minutos a 65°C.

55 Etapa 2: Un matraz de 2 l con 3 bocas y fondo redondo, equipado con agitador y termómetro, se cargó con una fase acuosa constituida por agua (1045,77 g) y BMA (174,00 g) en atmósfera de nitrógeno. Una porción del prepolímero de uretano (625,00 g) preparado en la Etapa 1 (a 60-65°C) se alimentó al reactor durante 1 hora, manteniendo la temperatura del contenido del reactor por debajo de 30°C. Una vez completada la alimentación, la mezcla se agitó durante 5 minutos más antes de la extensión de cadena por adición de una solución acuosa al 64,45% de hidrato de hidrazina (N₂H₄.H₂O, 11,43 g en 25,00 g de H₂O). Se alcanzó una temperatura del reactor de 36°C. Subsiguientemente, se añadieron una solución acuosa al 5% de iniciador constituido por t-BHPO (18,10 g) y una solución acuosa al 1% de Fe^{III}.EDTA; 4,63 g) a la mezcla de reacción. La polimerización de radicales se inició por la adición de un iAA acuoso al 1% (45,24 g) y se dejó que la temperatura de reacción alcanzara 56°C antes de añadir más iAA acuoso (45,24 g). La mezcla de reacción se homogeneizó durante 15 minutos, se enfrió luego a la temperatura ambiente, se filtró sobre un tamiz de malla 200 y se recogió. Las propiedades de P4 se enumeran en la Tabla 5.

Preparación del polímero vinílico dispersado P5

65 Un reactor de vidrio de 2 l con 3 bocas y fondo redondo, equipado con agitador, termómetro y placas de desviación, se cargó con agua desmineralizada (990,94 g), SLS al 30% (0,55 g) y NaHCO₃ (4,44 g) en atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó mientras se agitaba a 80°C y se añadió luego una solución de AP (0,89 g) en agua desmineralizada (5,00 g). Se mezclaron STY (468,54 g), 2-EHA (361,69 g) y AA (58,00 g) en un embudo de goteo. Se añadió 10% de esta mezcla al reactor a 80°C y se alimentó el resto al reactor durante 100 minutos a 85°C. Se añadió al mismo tiempo el contenido de un embudo de goteo separado, que contenía agua desmineralizada (50,00 g), AP (0,89 g) y SLS al 30% (29,06 g) y el contenido del reactor se mantuvo a 85°C durante 45 minutos y se enfrió luego a 60°C. A 60°C, se

ES 2 298 268 T3

aplicó una combustión (“burn-up”) por adición de una solución de iAA (2,60 g) en agua desmineralizada (49,00 g) al reactor seguido por una mezcla de t-BHPO (80%, 2,40 g) y agua desmineralizada (18,00 g). Después de 60 minutos, se enfrió el contenido del reactor a la temperatura ambiente. Se ajustó el pH a 8 hasta 8,5 con amoníaco acuoso al 12,5%. El producto P5 se filtró y se recogió. Las propiedades de P5 se enumeran en la Tabla 5.

5

Preparación de los polímeros dispersados P6 a P11 y P13

Los polímeros dispersados P6 a p11 y P13 se prepararon utilizando el método descrito para P5 con las variaciones que se enumeran en la Tabla 4. Las propiedades de P6 a P11 y P13 se enumeran en la Tabla 5. Los valores Mn y Mw de P1 a P12 y P13 no pudieron medirse.

10

TABLA 3

15

Componentes (g)	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P13
Fase del reactor							
Agua	912,19	960,66	990,94	1001,24	960,66	990,94	952,57
SLS 30%	-	72,94	0,55	-	72,94	0,55	-
Agente tensioactivo	0,83	-	-	-	-	-	0,92
NaHCO ₃	4,12	4,38	4,44	4,46	4,38	4,44	4,57
Inyección a 80°C							
AP	0,83	0,88	0,89	0,89	0,88	0,89	0,92
Agua	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,52
Mezcla de monómeros							
STY	-	-	-	-	-	399,70	-
MMA	577,36	332,60	617,32	352,94	759,26	124,35	611,55
BA	236,86	402,63	253,15	521,85	89,76	133,24	239,02
BMA	-	-	-	-	-	204,29	-
AA	16,62		17,77	17,85	17,51	17,77	18,29
MAA	-	87,53	-	-	-	-	-
Dynasilan MEMO	41,54	-	-	-	-	-	-
HEMA	-	52,52	-	-	-	-	-
TEGDMA	-	-	-	-	8,75	-	-
IOTG	-	-	-	-	-	-	-

65

ES 2 298 268 T3

AAEM	-	-	-	-	-	-	45,73
Alimentación separada							
Agua	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	52,50
AP	0,83	0,88	0,89	0,89	0,88	0,89	0,92
SLS 30%	-	-	29,06	14,88	-	29,06	-
Agente tensioactivo	123,79	-	-	-	-	-	136,72
P11 sólo = Combustión a 60°C con IAA (0,88 g), agua (12 g), tBHPO (0,88 g) y agua (26,7 g)							

Preparación de un polímero dispersado con funcionalidad ácido graso P12

En un reactor de 1 l con 3 bocas y fondo redondo, equipado con agitador y entrada de N₂, se cargaron Nouracid LE80 (398,8 g), GMA (201,2 g), Irganox 1010 (0,10 g), Fenotiazina (0,10 g) e hidróxido de bencil-trimetilamonio (40% en peso en agua; 1,05 g). El reactor se purgó con nitrógeno y la mezcla de reacción amarilla se calentó y se agitó a 155°C hasta que el índice de acidez hubo descendido a 3,7 mg KOH/g. Después de enfriar a la temperatura ambiente, el producto se recogió y se guardó bajo nitrógeno.

Una porción de 161,3 g de este aducto se mezcló con MAA (40,3 g) y se transfirió a un embudo de goteo. Esta mezcla se añadió lentamente durante un periodo de 1 hora a un reactor de 1 l con 3 bocas y fondo redondo que contenía una solución de peróxido de lauroilo (21,4 g) en butil-glicol (273,0 g) a 125°C en una atmósfera de nitrógeno. Después de la adición completa, la solución de copolímero resultante se enfrió a 50°C y se concentró subsiguientemente *a vacío* hasta 80% de sólidos utilizando un evaporador rotativo. A la solución amarilla resultante se añadió a 70°C una mezcla de agua (580,0 g), amoníaco acuoso (25%; 12,0 g) y SLS (4,4 g). Se añadió a la dispersión resultante una mezcla de MMA (225,5 g) y BA (92,5 g) y la mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos a 70°C. La mezcla de reacción se calentó a 85°C y se añadió una solución de persulfato de amonio (0,86 g) en agua (20,0 g) durante un periodo de 10 min. La mezcla se agitó a 85°C durante 3 h. Se añadió luego una segunda porción de persulfato de amonio (0,86 g) en agua (20,0 g) y la mezcla se agitó a 85°C durante 30 minutos. Se añadió luego una tercera porción de persulfato de amonio (0,86 g) en agua (20,0 g) y la mezcla se agitó durante 30 minutos más a 85°C. La dispersión resultante se enfrió a la temperatura ambiente, se filtró y se guardó bajo nitrógeno. La dispersión tenía un contenido de sólidos de 39,3%, un pH de 7,7 y contenía 2,59% de butil-glicol referido a la dispersión total.

TABLA 4

Parámetro	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13
Sólidos [% p]	51,2	45,1	50,3	35,2	42,4	44,6	21,4	45,0	45,0	44,6	44,3	39,3	44,5
pH	8,3	8,3	8,2	7,9	8,3	8,2	8,0	8,2	8,2	8,3	8,2	7,7	8,4
Tamaño de partícula [nm]	450	230	330	65	255	390	69	307	590	67	230	-	406
Tg* medida [°C]	25	2	24	43	27	58	40	57	2	96	54	49	51
Índice de acidez**	15,6	15,6	0	12,4	50,6	15,6	63,4	15,6	15,6	15,6	15,6	-	15,6

* Con DSC (punto medio) ** Valor teórico referido a sólidos (mg KOH/g)

ES 2 298 268 T3

Preparación de mezclas de las macromoléculas hiperramificadas dispersadas, oligómeros dispersados y polímeros dispersados preparados arriba:

Preparación de una mezcla de dispersión DA1 y polímero vinílico P1 = A1P1

En atmósfera de nitrógeno, un matraz de 1 l con 3 bocas y fondo redondo, equipado con agitador, se cargó con agua (181,79 g), dispersión DA1 (175,00 g) y el látex de polímero vinílico P1 (226,85 g). La mezcla se agitó durante 30 minutos a la temperatura ambiente, se filtró y se guardó luego bajo nitrógeno. La dispersión resultante AP1 tenía un contenido de sólidos de 25,0% en peso.

Se prepararon una gama de mezclas de acuerdo con procedimientos similares utilizando los componentes enumerados en la Tabla 5 siguiente excepto que para la mezcla A3P5 se añadió NMP (7,8 g), para la mezcla A5P7 se añadió DPM (10,69 g) y para la mezcla A6P8 se añadió Durham VX74 (0,12 g).

TABLA 5

Componentes	DA1	A2P1	A2P2	A2P3	A2P4	A3P5	A4P6	A5P7
Macromolécula	DA1	DA2	DA2	DA2	DA2	DA3	DA4	DA5
Macromolécula (g)	500.00	175.00	50.00	90.00	80.00	100.00	57.39	30.00
Macromolécula (%)	100	35	50	50	50	70	40	50
Polímero	-	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
Polímero (g)	-	226.85	41.96	67.72	66.03	30.32	48.25	70.09
Polímero (%)	-	85	50	50	50	30	60	50
Agua	-	181.79	-	-	-	-	-	3.00
Sólidos de la dispersión (%)	25.00	25.00	41.66	44.12	36.84	31.82	30.16	27.14
pH	6.2	7.5	7.2	6.7	7.4	6.2	7.5	8.0

TABLA 5 (continuación)

Componentes	A6P8	A7P9	A3U1P10	A2A4U2P11	A8P12	A9P13	A10P11
Macromolécula	DA6	DA7	DA3/U1	DA2/DA4/U2	DA8	DA9	DA10
Macromolécula (g)	57.55	20.00	13.43/66.57	6.7/6.66	66.46	60.00	450
Macromolécula (%)	45	15	8, 32	6.8, 4.4	50	40	50
Polímero	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P11
Polímero (g)	52.36	125.93	62.61	55.34	66.00	60.67	507.9
Polímero (%)	55	85	60	66.7	50	60	50
Agua	-	-	-	0.00	-	0.00	-
Sólidos de la dispersión (%)	40.46	48.33	32.63	42.36	29.91	33.69	45.98
pH	7.6	8.0	7.1	7.8	7.0	7.7	7.2

Composición de pintura pigmentada que comprende la dispersión DA1

Un matraz de 1 l con 3 bocas y fondo redondo, equipado con agitador, se cargó con la dispersión DA1(200,0 g) y pasta de pigmento C830 basada en TiO₂ (66,7 g; contenido de sólidos 74,9%), en atmósfera de nitrógeno, y la mezcla se agitó durante 30 minutos a la temperatura ambiente. La formulación de pintura resultante tenía un contenido de sólidos de 36,8%. Se añadió luego un agente humectante (Byk344, 0,1 g, marca comercial de Byk-Chemie) y un espesante de uretano (Borchigel L75N, marca comercial de Borchers GmbH) hasta que se obtuvo una viscosidad adecuada (4.000 a 6.000 mPa.s). La formación de pintura se dejó en reposo durante 24 h, se agitó luego para mezclar íntimamente el contenido, se comprobó (y en caso necesario se corrigió) respecto a viscosidad, y finalmente se ensayó en cuanto a secado y otras propiedades.

La pasta de pigmento C830 comprendía una pasta de TiO₂ (24,0 g), propilenglicol (1,4 g), agua (3,3 g), AMP-95, Dehydran 1293 (0,5), Surfino 104 E (0,4 g) y NeoCryl BT-24, (3,1 g).

ES 2 298 268 T3

Se prepararon los ejemplos de pintura 2 a 16 de acuerdo con procedimientos similares utilizando los componentes indicados en la Tabla 6. El secado y otras propiedades de estos ejemplos se presentan también en la Tabla 6 excepto que para el Ejemplo 8a se añadió antiespumante (Agitan 218, 0,1 g) y para el Ejemplo 15 se utilizó PW602 en lugar de C830.

Susceptibilidad de Lijado y Resultados de Resistencia

El nivel de resistencia al agua para los Ejemplos 2, 3, 5, 8, 9 y 10 antes de la recuperación era 5 y después de la recuperación era también 5.

El nivel de resistencia a los detergentes para los Ejemplos 8 y 10 antes de la recuperación era 5 y después de la recuperación era también 5.

La susceptibilidad de lijado para el Ejemplo 7 era 18 horas, para el Ejemplo 8, 32 horas, para el Ejemplo 9, 20 horas, para el Ejemplo 11, 6,9 horas y para el Ejemplo 16 era 20 horas.

TABLA 6

Ejemplo	2	3	4	5	6
Mezcla	DA1	A2P1	A2P2	A2P3	A3P5
Mezcla (g)	200.00	99.14	107.14	117.72	90.32
Pasta de pigmento C830 (g)	66.67	53.11	54.29	62.6	36.58
Tiempo abierto (min)	65	46	58	40	42
Tiempo de borde húmedo (min)	45	33	19	13	14
Tiempo exento de polvo (min)	60	60	45	45	40
Tiempo no pegajoso (horas)	8	6	5.25	5.25	5.25
Tiempo duro al tacto (horas)	8	6	6.5	7	5.25
Amarilleo inicial	4.21	3.81	3.82	3.87	3.62
Amarilleo (Δb día)	1.03	3.11	2.22	1.8	1.64
Amarilleo (Δb noche)	0.64	0.11	-0.15	0.04	0.24

TABLA 6 (continuación)

Ejemplo	7	8	9	10	11	12
Código de mezcla	A4P6	A5P7	A6P8	A7P9	A3U1P10	A2A4U2P11
Mezcla (g)	106.64	103.09	110.03	106.93	102.61	65.4
Pasta de pigmento C830 (g)	44.15	46.2	53.8	59.57	41.22	50.30
Tiempo abierto (min)	55	37	40	42	68	38
Tiempo de borde húmedo (min)	30	15	15	13	27	16
Tiempo exento de polvo (min)	35	70	10	18	35	70
Tiempo no pegajoso (horas)	1	3	1	2.33	2	1.2
Tiempo duro al tacto (horas)	4.5	4.5	6	7	2	1.2
Amarilleo inicial	2.8	3.26	3.54	3.15	3.9	3.09
Amarilleo (Δb noche)	0.46	3.71	1.47	1.95	2.11	1.37
Amarilleo (Δb día)	-0.11	1.04	-0.1	0.55	0.45	0.29

ES 2 298 268 T3

TABLA 6 (continuación)

Componente (g)	13	14	15	16	C17	C18
Código de mezcla	A8P12	A8P14	A2P2	A10P11	P5	P7
Cantidad de dispersión de aglomerante	148.96	120.67	85.00	4.25	100	100
Pasta de pigmento C830 (g)	63.86	55.4	PW802, 2.66g	-	-	-
Tiempo abierto (min)	63	44	42	50	35	45
Tiempo de borde húmedo (min)	20	34	28	15	7	8
Tiempo exento de polvo (min)	30	26	45	18	15	30
Tiempo no pegajoso (horas)	8.5	3	3	1.5	1.5	0.5
Tiempo duro al tacto (horas)	8.5	9	3.5	6.5	2	1
Amarilleo inicial	2.38	5.27	-	5.74	-	-
Amarilleo (Δb noche)	0.96	3.75	-	-	-	-
Amarilleo (Δb día)	2.67	0.94	-	-	-	-

Las viscosidades en equilibrio de los ejemplos preparados arriba se dan a continuación en las Tablas 7 a 24:

TABLA 7

Composición de pintura pigmentada que comprende DAI

		Tasa de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Tasa de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Tasa de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Tasa de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
2,0	53,5	69,6	18,9	7,2	4,6
8,0	55,9	83,3	22,0	8,5	-
20,0	61,1	127,0	31,7	13,1	9,1
28,0	64,4	70,7	29,2	17,7	13,5
41,5	69,7	504,0	73,0	20,1	11,0
49,0	72,2	467,0	61,4	15,6	7,7
60,0	75,3	581,0	72,0	16,7	7,8
74,0	78,3	725,0	74,4	15,4	-
91,0	80,5	989,0	105,0	21,1	-
105,0	81,5	1190,0	118,0	23,2	10,0

ES 2 298 268 T3

TABLA 8

Ejemplo 2

		Tasa de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 9,97 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
2,5	55,5	228,0	31,6	10,1
12,0	60,8	303,0	57,1	18,3
19,5	64,7	597,0	117,0	40,1
23,5	66,7	1110,0	237,0	100,0
31,5	70,6	2180,0	458,0	106,0
35,0	72,2	3300,0	644,0	130,0
41,0	74,9	10800,0	1630,0	-
44,0	76,1	25200,0	-	-

TABLA 9

Ejemplo 3

		Tasa de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 9,97 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
2,00	52,80	102,00	18,40	5,23	2,01
7,00	55,15	144,00	24,70	6,76	3,49
14,00	58,36	242,00	40,40	10,20	5,76
19,00	60,60	276,00	56,80	16,10	8,65
25,00	63,23	690,00	125,00	39,30	-
31,00	65,79	1250,00	233,00	75,20	-
36,00	67,88	1670,00	278,00	-	-
41,00	69,92	6800,00	850,00	-	-
45,00	71,52	14300,00	1690,00	-	-
55,00	75,40	41300,00	9800,00	-	-

ES 2 298 268 T3

TABLA 10

Ejemplo 4

		Tasa de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Tasa de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Tasa de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Tasa de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
4,0	55,0	131,0	19,4	7,5	4,5
6,0	55,8	101,0	21,3	8,2	5,0
14,0	58,8	145,0	32,2	10,7	6,1
19,0	60,5	217,0	32,8	10,8	6,0
24,0	62,3	280,0	42,6	15,3	8,3
29,5	64,1	352,0	57,4	18,7	9,7
35,0	65,9	582,0	94,9	28,3	10,8
40,0	67,5	4540,0	1240,0	116,0	-
42,0	68,1	6630,0	1590,0	148,0	45,5
47,0	69,6	8360,0	2550,0	245,0	-
52,0	71,1	8000,0	3800,0	355,0	-
58,0	72,7	14600,0	-	-	-

TABLA 11

Ejemplo 5

		Tasa de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Tasa de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Tasa de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Tasa de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
3,0	49,2	236,0	28,3	10,8	6,7
3,0	49,2	-	38,8	12,3	-
12,0	53,3	326,0	43,7	15,6	7,6
19,0	56,5	978,0	183,0	49,6	-
24,0	58,8	1240,0	169,0	50,0	22,6
31,0	62,0	4170,0	884,0	158,0	-
36,0	64,2	5000,0	1170,0	287,0	-
42,0	67,0	16400,0	5730,0	-	-
45,5	68,6	30500,0	-	-	-

ES 2 298 268 T3

TABLA 12

Ejemplo 6

		Tasa de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 9,97 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
2	42,18	54,10	16,60	5,45	1,97
7	43,65	71,80	23,50	7,15	2,44
12	45,12	101,00	31,50	8,16	2,74
18	46,89	130,00	43,80	10,80	3,39
23	48,36	332,00	82,40	17,00	4,26
28	49,83	496,00	125,00	24,00	5,36
33	51,30	1040,00	205,00	35,80	6,78
38	52,77	1400,00	249,00	41,70	7,43
43	54,24	3400,00	541,00	74,70	11,40
48	55,71	5410,00	1050,00	138,00	-
53	57,18	8040,00	-	-	-

TABLA 13

Ejemplo 7

		Tasa de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 9,97 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
3,0	47,1	149,0	38,4	15,2	-
8,0	49,6	-	36,8	17,2	5,9
15,0	53,0	394,0	127,0	42,8	14,7
20,0	55,5	336,0	97,1	38,9	12,0
26,0	58,4	645,0	183,0	56,7	17,7
36,0	63,3	1080,0	267,0	79,2	-
44,0	67,2	2100,0	450,0	104,0	-
52,0	71,1	25300,0	3090,0	-	-

ES 2 298 268 T3

TABLA 14

Ejemplo 8

5

10

15

20

25

30

		Tasa de ciza- llamiento 0,0997 s ⁻¹	Tasa de ciza- llamiento 0,990 s ⁻¹	Tasa de ciza- llamiento 9,97 s ⁻¹	Tasa de ciza- llamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
2,0	40,84	30,50	17,40	6,32	3,18
7,0	42,67	81,90	22,80	8,05	4,11
12,0	44,50	125,00	32,40	10,50	5,99
18,0	46,69	297,00	55,80	17,10	14,00
23,0	48,52	252,00	70,00	24,20	-
28,0	50,35	641,00	140,00	56,90	38,10
33,0	52,17	981,00	223,00	113,00	-
38,0	54,00	1640,00	395,00	194,00	-
43,0	55,83	9460,00	1420,00	372,00	-
48,0	57,66	-	1860,00	390,00	-
52,0	59,12	9800,00	2590,00	-	-

35

TABLA 15

Ejemplo 9

40

45

50

55

60

65

		Tasa de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 9,97 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
2,0	51,7	71,2	13,6	5,4	3,4
2,0	51,7	85,8	21,2	8,3	-
12,0	55,8	137,0	38,7	14,3	8,7
23,0	60,4	211,0	58,8	27,0	-
28,0	62,4	583,0	145,0	59,6	-
35,5	65,5	1030,0	188,0	63,5	-
40,5	67,6	1850,0	330,0	86,8	-
47,0	70,2	7050,0	935,0	-	-
52,5	72,5	36900,0	9080,0	-	-

ES 2 298 268 T3

TABLA 16

Ejemplo 10

		Tasa de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Tasa de ciza- llamiento 9,97 s ⁻¹	Tasa de ciza- llamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
3,0	57,4	509,0	34,0	13,7	-
7,0	59,3	-	39,3	20,0	8,6
14,0	62,7	755,0	86,3	36,7	11,0
18,0	64,6	1020,0	98,7	38,9	-
25,0	68,0	1190,0	109,0	74,5	-
28,0	69,5	1360,0	268,0	77,0	-
35,0	72,8	3520,0	749,0	-	-
40,0	75,3	4120,0	-	-	-
44,0	77,2	-	-	-	-

TABLA 17

Ejemplo 11

		Tasa de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 9,97 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
0,5	44,6	160,0	15,0	8,8	2,9
7,5	47,4	296,0	39,5	18,5	5,6
7,5	47,4	324,0	67,4	-	-
14,5	50,3	519,0	116,0	34,8	9,1
21,0	52,9	2240,0	327,0	62,2	14,6
26,0	54,9	4110,0	504,0	89,7	25,9
34,5	58,4	5590,0	633,0	325,0	-
39,5	60,4	9110,0	1360,0	668,0	-
46,0	63,0	8310,0	1330,0	628,0	-
49,5	64,5	-	-	-	-

ES 2 298 268 T3

TABLA 18

Ejemplo 12

		Tasa de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 9,97 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
3,0	54,8	-	15,4	9,3	5,5
6,0	56,0	-	14,3	9,1	5,5
14,0	59,1	397,0	32,9	14,1	7,8
19,0	61,1	520,0	38,6	17,0	9,0
24,0	63,0	1210,0	49,5	21,5	11,0
30,0	65,4	1450,0	65,7	27,5	11,5
35,0	67,3	1750,0	95,9	37,7	12,6
38,0	68,5	2490,0	112,0	42,5	14,2
43,0	70,4	2990,0	134,0	49,4	15,9
48,0	72,4	-	195,0	61,7	-
53,0	74,4	6230,0	314,0	80,0	-
58,0	76,3	76800,0	712,0	-	-

TABLA 19

Ejemplo 13

		Tasa de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 9,7 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
2,0	47,1	108,0	23,2	8,0	3,4
7,0	49,0	-	29,3	10,4	4,3
12,0	50,9	-	37,9	12,1	4,7
18,0	53,1	365,0	70,1	20,2	7,1
24,0	55,4	429,0	99,7	28,4	8,9
28,0	56,9	531,0	134,0	36,1	10,4
32,0	58,5	1170,0	324,0	-	-
36,0	60,0	3930,0	648,0	97,4	19,5
41,0	61,9	6870,0	884,0	124,0	-
46,0	63,8	11000,0	1450,0	-	-
50,0	65,3	15700,0	-	-	-

ES 2 298 268 T3

TABLA 20

Ejemplo 14

		Tasa de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 9,97 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
3,0	50,1	25,4	12,5	7,0	4,7
7,0	51,4	-	26,4	12,5	7,2
17,0	54,9	63,6	28,7	15,4	9,1
22,0	56,6	68,7	32,8	18,1	10,7
27,0	58,3	79,4	38,0	20,8	12,3
32,0	60,0	82,2	39,2	22,7	-
37,0	61,7	120,0	57,5	29,7	-
42,0	63,4	166,0	77,3	38,3	-
47,0	65,1	301,0	128,0	52,4	-
52,0	66,8	411,0	181,0	63,2	-
56,0	68,2	660,0	287,0	86,5	-
61,0	69,9	765,0	344,0	-	-
65,0	71,3	1490,0	463,0	-	-
69,0	72,6	3820,0	1130,0	-	-

TABLA 21

Ejemplo 15

		Tasa de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 9,97 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
1,00	42,19	33,10	14,80	7,36	5,61
7,00	43,99	66,50	23,40	10,60	-
12,00	45,60	-	-	11,50	7,32
16,50	47,13	141,00	42,30	17,70	10,50
21,00	48,75	187,00	50,10	19,50	-
27,00	51,03	392,00	84,70	28,90	-
31,50	52,83	601,00	108,00	36,10	-
38,00	55,58	677,00	138,00	45,40	-
42,00	57,35	862,00	158,00	55,30	-
47,00	59,66	2520,00	402,00	106,00	-
57,00	64,58	2130,00	414,00	118,00	-
62,00	67,19	12400,00	920,00	-	-
66,00	69,35	15400,00	-	-	-

ES 2 298 268 T3

TABLA 22

Ejemplo 16

5

10

15

20

25

30

		Tasa de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 9,97 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
4,0	48,49	26,30	15,60	8,99	2,80
11,0	53,19	90,10	40,40	15,90	3,56
17,0	57,21	198,00	70,60	23,00	4,17
21,0	59,90	221,00	71,10	22,90	4,16
27,0	63,93	298,00	92,10	26,00	4,52
32,0	67,28	325,00	96,40	27,40	4,71
37,0	70,64	475,00	138,00	33,70	5,16
43,0	74,67	2470,00	269,00	42,90	-
49,0	78,70	4090,00	428,00	53,40	-
55,0	82,72	3560,00	410,00	64,20	-

35

TABLA 23

Ejemplo C17

40

45

50

55

60

65

		Tasa de cizallamiento 0,0997 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 0,990 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 9,97 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 78,6 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
3,0	41,74	506	104	16	3
9,0	46,28	1465	341	59	13
14,5	50,99	5043	1334	305	51
23,0	59,16	16240	5356	910	193
29,0	65,50	22290	12750	2040	448

ES 2 298 268 T3

TABLA 24

Ejemplo C18

		Tasa de cizallamiento $0,0997 \text{ s}^{-1}$	Tasa de cizallamiento $0,990 \text{ s}^{-1}$	Tasa de cizallamiento $9,97 \text{ s}^{-1}$	Tasa de cizallamiento $78,6 \text{ s}^{-1}$
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
0,	22,20	68	28	10	3
5,0	24,03	120	56	18	4
12,0	26,54	1156	422	82	15
18,0	28,93	5804	1588	212	33
24,0	31,81	8118	2073	289	69
31,0	36,13	12560	4273	568	116
38,0	41,88	12720	3278	415	78
44,0	48,27	33020	8738	1087	186

ES 2 298 268 T3

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa de recubrimiento reticulable a la temperatura ambiente que comprende una o más macromoléculas reticulables, hiperramificadas y dispersables en agua y uno o más polímeros dispersados, en donde dicha composición, cuando se seca para formar un recubrimiento tiene las propiedades siguientes:

- i) un tiempo abierto de al menos 20 minutos a $23 \pm 2^\circ\text{C}$;
- ii) un tiempo de borde húmedo de al menos 10 minutos a $23 \pm 2^\circ\text{C}$;
- iii) un tiempo no pegajoso de ≤ 15 horas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$;
- iv) un tiempo exento de polvo de < 5 horas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$;
- v) 0 a 25% en peso de co-disolvente en peso de la composición; y
- vi) una viscosidad en equilibrio de ≤ 5.000 Pa.s, para cualquier contenido de sólidos cuando se seca en el intervalo de 20 a 55% en peso de la composición, utilizando cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $9 \pm 0,5$ a $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ y a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

2. Una composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual dicha o dichas macromoléculas hiperramificadas tiene(n) una viscosidad de la solución ≤ 150 Pa.s, como se determina a partir de una solución con 50% en peso de sólidos de la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas en al menos uno de los disolventes seleccionados del grupo constituido por N-metilpirrolidona, n-butilglicol y mezclas de los mismos, utilizando una tasa de cizallamiento de $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ y a $50 \pm 2^\circ\text{C}$.

3. Una composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual dicha o dichas macromoléculas hiperramificadas tiene(n) una viscosidad de la solución ≤ 250 Pa.s, como se determina a partir de una solución con 70% en peso de sólidos de la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas en una mezcla de disolventes constituida por:

- i) al menos uno de los disolventes seleccionados del grupo constituido por N-metilpirrolidona, n-butil-glicol y mezclas de los mismos;
- ii) agua y
- iii) N,N-dimetiletanolamina;

donde i), ii) y iii) se encuentran en relaciones en peso de 20/7/3 respectivamente, utilizando una tasa de cizallamiento de $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ y a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

4. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la cual dicha composición tiene una viscosidad en equilibrio < 5.000 Pa.s cuando se mide utilizando cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $0,09 + 0,005$ hasta $90 + 5 \text{ s}^{-1}$, y una viscosidad en equilibrio < 3000 Pa.s cuando se mide utilizando cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $0,9 + 0,05$ a $90 + 5 \text{ s}^{-1}$, y una viscosidad en equilibrio de < 1500 Pa.s cuando se mide utilizando cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $9 + 0,5$ a $90 + 5 \text{ s}^{-1}$, para cualquier contenido de sólidos cuando se seca en el intervalo de 20 a 55% en peso de la composición y a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

5. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la cual dicha composición tiene una viscosidad en equilibrio < 5.000 Pa.s cuando se mide utilizando una tasa de cizallamiento en el intervalo de $0,09 + 0,005$ a $90 + 5 \text{ s}^{-1}$ después de un aumento de 12% del contenido de sólidos en peso de la composición cuando se seca.

6. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la cual la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas tiene(n) un peso molecular medio ponderal medido en el intervalo de 1000 a 120.000 Daltons.

7. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual la o las macromoléculas reticulables hiperramificadas tiene(n) un PDi menor que 60.

8. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual la o las macromoléculas hiperramificadas tiene(n) un valor Tg medido en el intervalo de -90 a 100°C .

9. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual la(s) macromolécula(s) hiperramificada(s) dispersable(s) en agua y reticulables es autorreticulable.

ES 2 298 268 T3

10. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual la(s) macromolécula(s) reticulable(s) dispersable(s) en agua e hiperramificada(s) es autorreticulable por autooxidación opcionalmente en combinación con reticulación de bases de Schiff.
- 5 11. Una composición acuosa de acuerdo con la reivindicación 10, en la cual la(s) macromolécula(s) reticulable(s) dispersable(s) en agua e hiperramificadas contiene grupos autooxidables y grupos funcionales carbonilo.
12. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la cual la(s) macromolécula(s) reticulable(s) dispersable(s) en agua e hiperramificada(s) es reticulable por reticulación de bases de Schiff
10 opcionalmente en combinación con condensación de silanos.
13. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la cual la(s) macromolécula(s) reticulable(s) dispersable(s) en agua e hiperramificada(s) es reticulable por condensación de silanos
15 opcionalmente en combinación con autooxidación.
14. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la cual el o los polímeros dispersados tiene(n) un peso molecular medio ponderal medido > 130.000 Daltons.
15. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la cual el o los polímeros dispersados tiene(n) un peso molecular medio ponderal medido < 130.000 Daltons con la salvedad de
20 que el o los polímeros dispersados tiene(n) una viscosidad de la solución > 150 Pa.s, como se determina a partir de una solución con 80% en peso de sólidos del o de los polímeros dispersados en al menos uno de los disolventes seleccionados del grupo constituido por N-metilpirrol-idona, n-butilglicol y mezclas de los mismos, utilizando una
25 tasa de cizallamiento de $90 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ y a $50 \pm 2^\circ\text{C}$.
16. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en la cual el o los polímeros dispersados tiene(n) un tamaño de partícula comprendido en el intervalo de 25 a 1000 nm.
17. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en la cual el o los polímeros dispersados tiene(n) un índice de acidez inferior a 150 mg KOH/g.
30
18. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en la cual el polímeros o polímeros dispersado(s) es un polímero vinílico.
- 35 19. Una composición acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 en la cual el o los polímeros dispersado(s) tiene(n) un Tg medido en el intervalo de -50 a 300°C .
20. Una composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende:
40
- 0 a 15% de co-disolvente en peso referido a macromolécula(s) reticulable(s) hiperramificada(s), oligómero(s) reticulable(s), oligómero(s) no reticulable(s) y polímero(s) dispersado(s);
 - 45 35 a 65% de macromolécula(s) reticulables hiperramificada(s) en peso referido a macromolécula(s) reticulable(s) hiperramificada(s), oligómero(s) reticulable(s), oligómero(s) no reticulable(s) y polímero(s) dispersado(s); en donde la o las macromolécula(s) reticulable(s) hiperramificada(s) comprende(n) 45 a 75% en peso de grupos ácido graso; y en donde el o los polímero(s) dispersado(s) tiene(n) un índice de acidez inferior a 20 mg KOH/g.
- 50 21. Una composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende:
- 55 3 a 26% de una o más macromolécula(s) reticulable(s) hiperramificada(s) y oligómero(s) reticulable(s) en peso referido a la composición del cual al menos 52% en peso es una o más macromolécula(s) reticulable(s) hiperramificada(s);
 - ii) 0 a 6,5% de uno o más oligómero(s) no reticulable(s) en peso referido a la composición;
 - iii) 10 a 56% de polímero(s) dispersado(s) en peso referido a la composición;
 - 60 iv) 0 a 15% de co-disolvente en peso referido a la composición;
 - v) 5 a 65% de agua en peso referido a la composición;
- 65 donde $i) + ii) + iii) + iv) + v) = 100\%$.

ES 2 298 268 T3

22. Una composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:

- 5 i) 15 a 40% de una o más macromoléculas reticulables hiperramificadas y oligómeros reticulables en peso referido a macromolécula(s) reticulable(s) hiperramificada(s), oligómero(s) reticulable(s), oligómero(s) no reticulable(s) y polímero(s) dispersado(s), del cual al menos 52% en peso es una o más macromolécula(s) reticulable(s) hiperramificada(s);
- 10 ii) 0 a 10% de uno o más oligómeros no reticulables en peso referido a macromolécula(s) reticulable(s) hiperramificada(s), oligómero(s) reticulable(s), oligómeros(s) no reticulable(s) y polímero(s) dispersado(s);
- iii) 50 a 85% de polímero(s) dispersado(s) en peso referido a macromolécula(s) reticulable(s) hiperramificada(s), oligómero(s) reticulable(s), oligómero(s) no reticulable(s) y polímero(s) dispersados;
- 15 donde i) + ii) + iii) = 100%.

23. Una composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente un pigmento.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig.1.

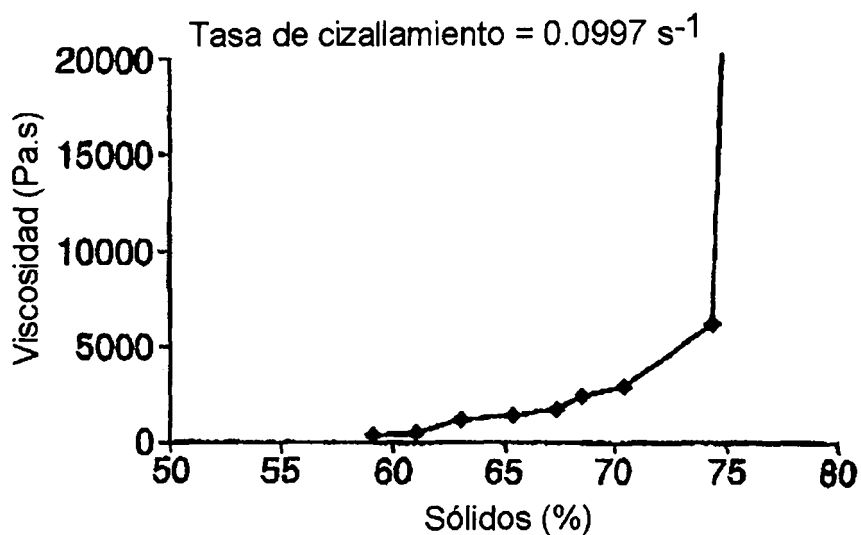


Fig.2.

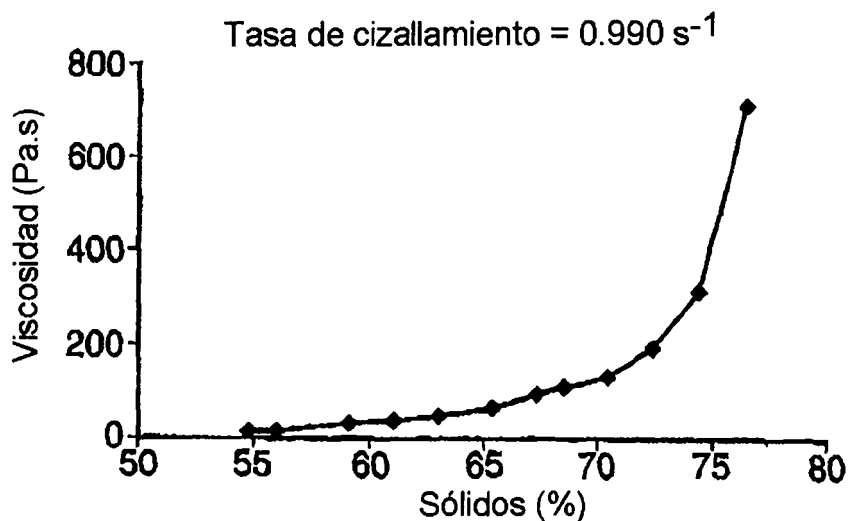


Fig.3.

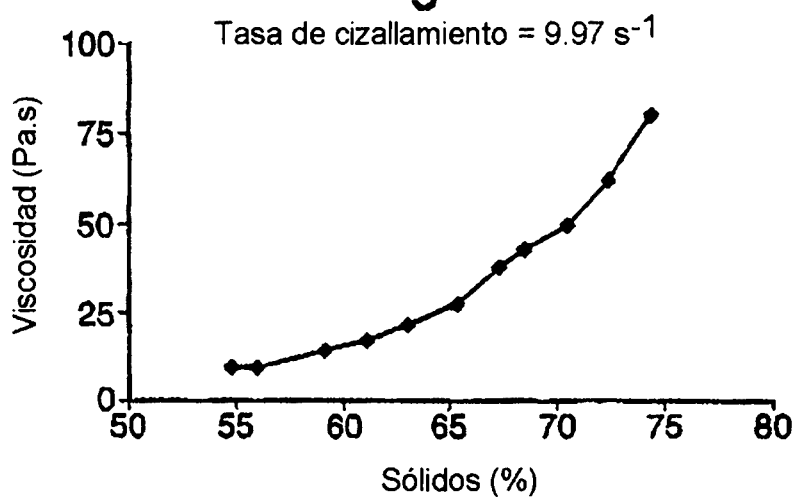


Fig.4.

