



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 267 568**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/08** (2006.01)  
**C08G 18/63** (2006.01)  
**C08F 283/00** (2006.01)  
**C09D 175/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00966137 .2**  
86 Fecha de presentación : **09.10.2000**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1230283**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.08.2002**

54 Título: **Poliuretanos y copolímeros mixtos de injerto basados en poliuretano y su utilización en la producción de materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación.**

30 Prioridad: **06.11.1999 DE 199 53 446**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2007**

73 Titular/es: **BASF Coatings AG.**  
**Glasuritstrasse 1**  
**48165 Münster, DE**

72 Inventor/es: **Figge, Hans-Jürgen**

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 267 568 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

Poliuretanos y copolímeros mixtos de injerto basados en poliuretano y su utilización en la producción de materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación.

La presente invención se refiere a nuevos poliuretanos y a nuevos polímeros mixtos de injerto basados en poliuretano. Además, la presente invención se refiere a nuevos procedimientos para preparar poliuretanos y polímeros mixtos de injerto basados en poliuretano. La presente invención también se refiere a la utilización de los nuevos poliuretanos y de los nuevos polímeros mixtos de injerto basados en poliuretano para la producción de materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación.

El documento de patente europea EP-A-0 608 021 da a conocer polímeros mixtos de injerto que son solubles o dispersables en agua. Consisten en un núcleo formado por un poliuretano hidrófobo olefínicamente insaturado y una envoltura de un copolímero de acrilato hidrófilo que presenta un índice de acidez de 30 a 120 mg KOH/g. El poliuretano hidrófobo olefínicamente insaturado se prepara sometiendo a reacción dioles de bajo peso molecular o poliésterdioles con un índice de acidez inferior a 5 mg KOH/g con diisocianatos y 1-(1-isocianato-1-metiletil)-3-(1-metiletetil)benzeno (isocianato de dimetil-*m*-isopropenilbencilo), con lo que se obtienen principalmente grupos etilénarileno terminales. A continuación, una mezcla de monómeros olefínicamente insaturados se polimeriza en solución en presencia del poliuretano hidrófobo olefínicamente insaturado, tras lo cual el polímero mixto de injerto obtenido se neutraliza y se dispersa en agua, con lo que se obtiene una dispersión secundaria.

En este contexto es esencial que los grupos olefínicamente insaturados sean introducidos en los poliuretanos a través de compuestos que contengan como mínimo un grupo olefínicamente insaturado y como mínimo un grupo isocianato en su molécula.

La patente alemana DE-C-197 22 862 da a conocer un polímero mixto de injerto que se puede obtener polimerizando monómeros olefínicamente insaturados en una dispersión de un poliuretano olefínicamente insaturado que presenta grupos funcionales hidrófilos, con un promedio estadístico de 0,05 a 1,1 enlaces dobles polimerizables por molécula, con lo que se obtiene la dispersión primaria del polímero mixto de injerto. Además, la patente alemana da a conocer un polímero mixto de injerto que se puede obtener polimerizando una mezcla de monómeros olefínicamente insaturados, que presenta como mínimo un monómero con contenido en grupos ácido carboxílico, en una solución orgánica de un poliuretano hidrófobo olefínicamente insaturado con un promedio estadístico de 0,05 a 1,1 enlaces dobles polimerizables por molécula. El polímero mixto de injerto resultante se neutraliza y se dispersa en un medio acuoso, con lo que se obtiene la dispersión secundaria.

La solicitud de patente alemana DE-A-196 45 761 o las solicitudes de patente europeas EP-A-0 522 419 o EP-A-0 522 420 también dan a conocer poliuretanos comparables y polímeros mixtos de injerto basados en éstos.

Estos poliuretanos olefínicamente insaturados conocidos tienen en común que los grupos olefínicamente insaturados se han de introducir a través de compuestos que contengan como mínimo un grupo funcional reactivo frente a isocianato y como mínimo un enlace doble olefínicamente insaturado.

Una desventaja de ello consiste en que para preparar los compuestos, la introducción de enlaces dobles olefínicamente insaturados en los poliuretanos implica un elevado gasto en síntesis.

Además, en algunos casos el contenido en grupos olefínicamente insaturados del poliuretano puede resultar demasiado bajo como para obtenerse un injerto completo, de modo que una gran parte de los monómeros a injertar forman homopolímeros y copolímeros independientes junto al poliuretano, lo que puede influir negativamente en las propiedades técnicas de aplicación de los polímeros mixtos de injerto y en los materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación producidos con ellos. Esta desventaja no se puede eliminar sin más aumentando la proporción de enlaces dobles en los poliuretanos a injertar, ya que esto afecta a otras importantes propiedades técnicas de aplicación de los poliuretanos.

El objetivo de la presente invención consiste en poner a disposición nuevos poliuretanos hidrófilos o hidrófobos olefínicamente insaturados que presenten una actividad de injerto especialmente alta y que se puedan obtener de forma sencilla. El objetivo de la presente invención también consiste en poner a disposición nuevos polímeros mixtos de injerto basados en los nuevos poliuretanos hidrófilos o hidrófobos olefínicamente insaturados.

En consecuencia se descubrió el nuevo poliuretano hidrófilo o hidrófobo olefínicamente insaturado (B), que se puede preparar sometiendo a reacción

(1) un prepolímero de poliuretano (B1), que se puede preparar sometiendo a reacción entre sí, en una o más etapas,

(B1.1) como mínimo un poliisocianato y

## ES 2 267 568 T3

(B1.2) como mínimo un poliésterpoliol saturado y/u olefínicamente insaturado, preparado mediante la reacción de

- ácidos policarboxílicos saturados y/o insaturados, dado el caso sulfonados, o sus derivados aptos para la esterificación, en caso dado junto con ácidos monocarboxílicos, y
- polioles saturados y/o insaturados, en caso dado junto con monooles,

de tal modo que todavía quede un promedio estadístico de como mínimo un grupo isocianato libre por molécula;

con

(2) al menos un compuesto (B1.3) con como mínimo dos grupos funcionales reactivos frente a isocianato, de modo que ya no se pueda detectar ningún grupo isocianato libre; y después

(3) el poliuretano resultante se somete a reacción con como mínimo un anhídrido de un ácido carboxílico alfa,beta-insaturado.

En lo sucesivo, el nuevo poliuretano hidrófilo o hidrófobo olefínicamente insaturado (B) se denominará “poliuretano según la invención (B)”.

También se descubrió el nuevo polímero mixto de injerto que contiene

(A) como mínimo un (co)polímero injertado y

(B) como mínimo un poliuretano,

y que se puede preparar sometiendo a (co)polimerización radical como mínimo un monómero (a) en solución o en emulsión en presencia de como mínimo un poliuretano según la invención (B).

En lo sucesivo, el nuevo polímero mixto de injerto basado en el poliuretano según la invención (B) se denominará “polímero mixto de injerto según la invención”.

En vista del estado actual de la técnica resultó sorprendente y no previsible por los especialistas que el objetivo que servía de base a la presente invención se pudiera resolver con ayuda de los poliuretanos según la invención (B) y los polímeros mixtos de injerto según la invención. En particular sorprendió que los poliuretanos según la invención (B) y los polímeros mixtos de injerto según la invención se pudieran preparar de forma selectiva y sencilla sin que se produjera deterioro alguno de los productos según la invención. También resultó sorprendente el extraordinariamente amplio campo de aplicación de los poliuretanos según la invención (B) y de los polímeros mixtos de injerto según la invención.

En el marco de la presente invención, por la propiedad “hidrófila” se ha de entender la propiedad constitucional de una molécula o de un grupo funcional para penetrar en la fase acuosa o permanecer en ésta. Correspondientemente, en el marco de la presente invención, por la propiedad “hidrófoba” se ha de entender la propiedad constitucional de una molécula o de un grupo funcional para comportarse de forma exófila frente al agua, es decir, que tiene tendencia a no penetrar en agua o a abandonar la fase acuosa. Para más detalles, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, “Hydrophilie”, “Hydrophobie”, páginas 294 y 295.

El poliuretano según la invención (B) contiene como mínimo un grupo olefínicamente insaturado lateral y/o como mínimo un grupo olefínicamente insaturado terminal. En otras palabras, el poliuretano según la invención (B) contiene como mínimo un grupo olefínicamente insaturado lateral, como un mínimo grupo olefínicamente insaturado terminal, o como mínimo un grupo olefínicamente insaturado lateral y como mínimo un grupo olefínicamente insaturado terminal.

Grupos olefínicamente insaturados son, por ejemplo, grupos (met)acrilato, etacrilato, crotonato o cinamato. Entre éstos, los grupos metacrilato y acrilato, pero principalmente los grupos metacrilato, son especialmente ventajosos y se utilizan de forma especialmente preferente según la invención.

Además, el poliuretano según la invención (B) también puede contener otros grupos olefínicamente insaturados laterales y/o terminales, por ejemplo grupos etenilarileno, vinil éter, vinil éster, dicitopentadienilo, norbornenilo, isoprenilo, isopropenilo, alilo o butenilo; grupos dicitopentadienil, norbornenil, isoprenil, isopropenil, alil o butenil éter; o grupos de dicitopentadienil, norbornenil, isoprenil, isopropenil, alil o butenil éster.

El poliuretano según la invención (B) es hidrófilo o hidrófobo en el sentido anteriormente indicado. Los poliuretanos según la invención (B) hidrófilos ofrecen determinadas ventajas en cuanto a su utilización para preparar los polímeros mixtos de injerto según la invención y por ello se utilizan de forma preferente.

## ES 2 267 568 T3

Los poliuretanos según la invención (B) hidrófilos contienen grupos funcionales hidrófilos. Grupos funcionales hidrófilos adecuados son por ejemplo los descritos más abajo. Entre ellos, los grupos ácido carboxílico y/o los grupos carboxilato son especialmente ventajosos y, en consecuencia, se utilizan de forma totalmente preferente según la invención.

Los poliuretanos según la invención (B) pueden contener un promedio estadístico de como mínimo un grupo isocianato bloqueado por molécula. Preferentemente se utilizan como mínimo dos grupos isocianato bloqueados. Los grupos isocianato bloqueados pueden ser terminales o laterales con respecto a la cadena principal polimérica del poliuretano según la invención (B). Los grupos isocianato bloqueados resultan de la reacción de grupos isocianato libres con agentes de bloqueo adecuados. Agentes de bloqueo adecuados son por ejemplo los descritos más abajo. En general, estos grupos se utilizan cuando los poliuretanos según la invención (B) han de presentar propiedades de autorreticulación.

Como es sabido, el concepto "autorreticulante" designa la propiedad de un ligante (con respecto a este concepto, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Bindemittel", páginas 73 y 74) para experimentar reacciones de reticulación consigo mismo. Para ello es necesario que los ligantes ya contengan los dos tipos de grupos funcionales reactivos complementarios necesarios para una reticulación. En cambio, con el concepto "reticulable por reticulación externa" se designan aquellos materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación en los que uno de los tipos de grupos funcionales reactivos complementarios se encuentra en el ligante y el otro tipo se encuentra en un endurecedor o reticulante. Para más detalles, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Härtung", páginas 274 a 276, en particular página 275, parte inferior.

El poliuretano según la invención (B) se puede obtener preparando, en un primer paso de procedimiento, un prepolímero de poliuretano (B1) que contiene como mínimo un grupo isocianato libre.

El prepolímero de poliuretano (B1) tiene una estructura lineal, ramificada o a modo de peine, pero principalmente lineal. El prepolímero de poliuretano (B1) lineal contiene preferentemente dos grupos isocianato libres, en particular dos grupos isocianato libres terminales. Los prepolímeros de poliuretano (B1) ramificados o con estructura a modo de peine contienen preferentemente como mínimo dos, en particular más de dos, grupos isocianato libres, siendo preferentes los grupos isocianato libres terminales.

La preparación de los prepolímeros de poliuretano (B1) a utilizar según la invención no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que tiene lugar por ejemplo tal como se describe en los documentos de patente DE-C-197 22 862, DE-A-196 45 761, EP-A-0 522 419 o EP-A-0 522 420, mediante la reacción de como mínimo un poliisocianato (B1.1), en particular de un diisocianato (B1.1), con como mínimo un poliol (B1.2), en particular con un diol (B1.2), utilizándose el componente isocianato (B1.1) en un exceso molar para obtener grupos isocianato libres terminales.

Preferentemente, para la preparación de los prepolímeros de poliuretano (B1) se utilizan diisocianatos (B1.1) y en caso dado también cantidades menores de poliisocianatos (B1.1) para introducir ramificaciones. En el marco de la presente invención, por la expresión "cantidades menores" se han de entender cantidades que no provoquen la gelificación de los prepolímeros de poliuretano (B1) durante su preparación. Esto último también se puede evitar utilizando adicionalmente pequeñas cantidades de monoisocianatos.

Diisocianatos (B1.1) adecuados son, por ejemplo, diisocianato de isoforona (= 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetilciclohexano), 5-isocianato-1-(2-isocianatoet-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 5-isocianato-1-(3-isocianatoprop-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 5-isocianato-(4-isocianatobut-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoprop-1-il)ciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoet-1-il)ciclohexano, 1-isocianato-2-(4-isocianatobut-1-il)ciclohexano, 1,2-diisocianatociclobutano, 1,3-diisocianatociclobutano, 1,2-diisocianatociclopentano, 1,3-diisocianatociclopentano, 1,2-diisocianatociclohexano, 1,3-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianatociclohexano, dicitlohexilmetano-2,4'-diisocianato, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de etiltileno, diisocianato de trimetilhexano, diisocianato de heptanometileno o diisocianatos derivados de ácidos grasos diméricos, tales como los vendidos por la firma Henkel bajo la denominación comercial DDI 1410 y los descritos en los documentos de patente DO 97/49745 y WO 97/49747, en particular 2-heptil-3,4-bis(9-isocianatononil)-1-pentilciclohexano, o 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(2-isocianatoet-1-il)ciclohexano, 1,3-bis(3-isocianatoprop-1-il)ciclohexano, 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(4-isocianatobut-1-il)ciclohexano, bis(4-isocianatociclohexil)metano líquido con un contenido trans/trans de hasta un 30% en peso, preferentemente de un 25% en peso y en particular de un 20% en peso, tal como se describe en los documentos de patente DE-A-44 14 032, GB-A-1220717, DE-A-16 18 795 o DE-A-17 93 785; diisocianato de toluileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de bisfenileno, diisocianato de naftileno o diisocianato de difenilmetano.

Poliisocianatos (B1.1) adecuados son, por ejemplo, los isocianuratos de los diisocianatos anteriormente descritos.

Como ejemplos de monoisocianatos adecuados se mencionan: isocianato de fenilo, isocianato de ciclohexilo o isocianato de estearilo o isocianato de vinilo, isocianato de metacrililo y/o 1-(1-isocianato-1-metiletil)-3-(1-metilenil)benceno (TMI® de la firma CYTEC), a través de los cuales se puede incorporar una parte de los grupos olefinicamente insaturados, en particular grupos etenilarileno de fórmula I, en los prepolímeros de poliuretano (B1).

## ES 2 267 568 T3

Poliol (B1.2) adecuados son, por ejemplo, poliésterpolioles saturados u olefinicamente insaturados, preparados mediante la reacción de

- ácidos policarboxílicos saturados y/o insaturados, dado el caso sulfonados, o sus derivados aptos para la esterificación, en caso dado junto con ácidos monocarboxílicos, y
- polioles saturados y/o insaturados, dado el caso junto con monooles.

Ácidos policarboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácidos policarboxílicos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Preferentemente se utilizan ácidos policarboxílicos aromáticos y/o alifáticos.

Como ejemplos de ácidos policarboxílicos aromáticos adecuados se mencionan: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, monosulfonato de los ácidos ftálico, isoftálico o tereftálico, o ácidos haloftálicos como ácido tetracloroftálico o tetrabromoftálico. Entre éstos, el ácido isoftálico es ventajoso y por ello se utiliza de forma preferente.

Como ejemplos de ácidos policarboxílicos acíclicos alifáticos o insaturados adecuados se mencionan: ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico o ácido dodecanodioico o ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico. Entre éstos, el ácido adípico, el ácido glutárico, el ácido acelaico, el ácido sebácico, ácidos grasos diméricos y el ácido maleico son ventajosos y por ello se utilizan de forma preferente.

Como ejemplos de ácidos policarboxílicos insaturados cicloalifáticos y cíclicos adecuados se mencionan: ácido 1,2-ciclobutanodioico, ácido 1,3-ciclobutanodioico, ácido 1,2-ciclopentanodioico, ácido 1,3-ciclopentanodioico, ácido hexahidroftálico, ácido 1,3-ciclohexanodioico, ácido 1,4-ciclohexanodioico, ácido 4-metilhexahidroftálico, ácido triciclohexanodioico, ácido tetrahidroftálico o ácido 4-metiltetrahidroftálico. Estos ácidos dicarboxílicos se pueden utilizar tanto en su forma "cis" como en su forma "trans", y también como mezcla de ambas formas.

Otros ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos grasos poliméricos, en particular los que presentan un contenido en dímeros de más de un 90% en peso, también denominados ácidos grasos diméricos.

También son adecuados los derivados aptos para la esterificación de los ácidos policarboxílicos arriba mencionados, por ejemplo sus ésteres monovalentes o polivalentes con alcoholes alifáticos de 1 a 4 átomos de C. También se pueden utilizar los anhídridos de los ácidos policarboxílicos arriba mencionados, siempre que existan.

En caso dado, junto con los ácidos policarboxílicos también se pueden utilizar ácidos monocarboxílicos, por ejemplo ácido benzoico, ácido terc-butylbenzoico, ácido láurico, ácido isononanoico o ácidos grasos de aceites naturales, y también ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico o ácido crotónico, a través de los cuales se puede introducir una parte de los grupos olefinicamente insaturados en el prepolímero de poliuretano (B1). Preferentemente, como ácido monocarboxílico se utiliza ácido isononanoico.

Poliol (B1.2) adecuados son, por ejemplo, dioles y trioles, en particular dioles. Normalmente, junto con los dioles se utilizan cantidades menores de trioles para incorporar ramificaciones en los poliésterpolioles (B1.2). En el marco de la presente invención, por "cantidades menores" se entienden cantidades que no provoquen la gelificación de los poliésterpolioles (B1.2) durante su preparación.

Como dioles adecuados se mencionan: etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- o 1,5-pentanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- o 1,6-hexanodiol, neopentil éster de ácido hidroxipivalínico, neopentilglicol, dietilenglicol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodimetanol, trimetilpentanodiol, etilbutilpropanodiol, dietiloctanodioles isómeros de posición, 2-butyl-2-etil-1,3-propanodiol, 2-butyl-2-metil-1,3-propanodiol, 2-fenil-2-metil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-propil-1,3-propanodiol, 2-di-terc-butyl-1,3-propanodiol, 2-butyl-2-propil-1,3-propanodiol, 1-dihidroximetilbicyclo[2.2.1]heptano, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,2-dipropil-1,3-propanodiol, 2-ciclohexil-2-metil-1,3-propanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 2,5-dietil-2,5-hexanodiol, 2-etil-5-metil-2,5-hexanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2,3-dimetil-2,3-butanodiol, 1,4-bis(2'-hidroxipropil)benceno o 1,3-bis(2'-hidroxipropil)benceno.

Entre estos dioles, el 1,6-hexanodiol y el neopentilglicol son especialmente ventajosos y por ello se utilizan de forma especialmente preferente.

Los dioles anteriormente mencionados también se pueden utilizar como dioles (B1.2) para la preparación de los prepolímeros de poliuretano (B1).

Como ejemplos de trioles adecuados se mencionan: trimetiloletano, trimetilopropano o glicerina, en particular trimetilopropano.

Los trioles arriba mencionados también se pueden emplear como trioles (B1.2) para la preparación de los prepolímeros de poliuretano (B1) (véase el documento de patente EP-A-0 339 433).

## ES 2 267 568 T3

En caso dado también se pueden utilizar conjuntamente cantidades menores de monooles. Como ejemplos de monooles adecuados se mencionan: alcoholes o fenoles como etanol, propanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, alcoholes amílicos, hexanoles, alcoholes grasos, fenol o alcohol alílico, a través de los cuales se puede introducir una parte de los grupos olefínicamente insaturados en el prepolímero de poliuretano (B1).

La preparación de los poliésterpolioles (B1.2) se puede llevar a cabo en presencia de pequeñas cantidades de un disolvente adecuado como agente de arrastre. Como agentes de arrastre se utilizan, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, principalmente xileno, e hidrocarburos (ciclo)alifáticos, por ejemplo ciclohexano o metilciclohexano.

Otros ejemplos de polioles (B1.2) adecuados son poliésterdioles obtenidos mediante la reacción de una lactona con un diol. Éstos se caracterizan por la presencia de grupos hidroxilo terminales y proporciones de poliéster recurrentes de fórmula  $-(CO-(CHR)_m-CH_2-O)-$ . El subíndice m preferentemente tiene un valor de 4 a 6 y el sustituyente R = hidrógeno, un grupo alquilo, cicloalquilo o alcoxi. Ningún sustituyente contiene más de 12 átomos de carbono. La cantidad total de átomos de carbono en el sustituyente no es superior a 12 por anillo de lactona. Como ejemplos se mencionan: ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico y/o ácido hidroxiesteárico.

Para la preparación de los poliésterdioles (B1.2) es preferente una épsilon-caprolactona no sustituida en la que m es igual a 4 y todos los sustituyentes R son hidrógeno. La reacción con lactona se inicia mediante polioles de bajo peso molecular, por ejemplo etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol o dimetilolciclohexano. No obstante también se pueden someter a reacción otros componentes de reacción como etilendiamina, alquildialcanolaminas o también urea con caprolactona.

A través de los poliésterdioles (B1.2) se pueden introducir grupos funcionales hidrófilos no iónicos (b3), o una parte de ellos, en la o las cadenas principales de los prepolímeros de poliuretano (B1).

Para la preparación de los prepolímeros de poliuretano (B1) también se pueden utilizar otros compuestos de partida adicionales para variar de forma ventajosa el perfil de propiedades de los poliuretanos según la invención (B) y de los polímeros mixtos de injerto según la invención.

Si los poliuretanos según la invención (B) y los polímeros mixtos de injerto según la invención han de presentar propiedades de autorreticulación, se puede utilizar al menos un compuesto (B1.4) con como mínimo un grupo isocianato bloqueado y como mínimo dos grupos funcionales reactivos frente a isocianato. Grupos reactivos frente a isocianato adecuados son, por ejemplo,  $-SH$ ,  $-NH_2$ ,  $>NH$ ,  $-OH$ ,  $-O-(CO)-NH-(CO)-NH_2$  o  $-O-(CO)-NH_2$ . Entre éstos, los grupos amino primarios y secundarios y los grupos hidroxilo son ventajosos, y los grupos hidroxilo son especialmente ventajosos. Agentes de bloqueo (B1.7) adecuados son, por ejemplo, los agentes de bloqueo dados a conocer en el documento de patente US-A-4,444,954. Entre éstos, las oximas y cetoximas xiii), en particular las cetoximas xiii), en especial metil etil cetoxima, ofrecen ventajas especiales y por ello se utilizan de forma especialmente preferente. No obstante, los grupos isocianato bloqueados también pueden resultar de la reacción de los grupos isocianato libres del prepolímero de poliuretano (B1) con los agentes de bloqueo (B 1.7).

Para introducir grupos olefínicamente insaturados adicionales, en particular los anteriormente descritos, se puede utilizar al menos un compuesto (B1.5) con como mínimo un grupo olefínicamente insaturado y como mínimo dos grupos funcionales reactivos frente a isocianato. Grupos funcionales reactivos frente a isocianato adecuados son por ejemplo los arriba descritos. Grupos olefínicamente insaturados adecuados también son por ejemplo los arriba descritos. Los documentos de patente DE-C-197 22 862, DE-A-196 45 761, EP-A-0 522 419 o EP-A-0 522 420 dan a conocer ejemplos de compuestos (B1.5) adecuados. Como alternativa, los grupos olefínicamente insaturados adicionales también se pueden introducir a través de aquellos compuestos anteriormente descritos que presentan como mínimo un grupo olefínicamente insaturado y un grupo funcional reactivo frente a isocianato.

Para la preparación de los poliuretanos (B) hidrófilos, en los prepolímeros de poliuretano (B1) también se incorporan compuestos (B1.6) con como mínimo un grupo funcional hidrófilo y como mínimo dos grupos funcionales reactivos frente a isocianato.

Los prepolímeros de poliuretano (B1) hidrófilos resultantes contienen

(b1) grupos funcionales hidrófilos que se pueden transformar en cationes mediante agentes de neutralización y/o agentes de cuaternización, y/o grupos catiónicos, en particular grupos amonio,

o

(b2) grupos funcionales que se pueden transformar en aniones mediante agentes de neutralización, y/o grupos aniónicos, en particular grupos ácido carboxílico y/o grupos carboxilato,

y/o

(b3) grupos hidrófilos no iónicos, en particular grupos poli(alquilen éter).

## ES 2 267 568 T3

Como ejemplos de grupos funcionales (b1) adecuados a utilizar según la invención y que se pueden transformar en cationes mediante agentes de neutralización y/o de cuaternización se mencionan: grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos sulfuro secundarios o grupos fosfina terciarios, en particular grupos amino terciarios o grupos sulfuro secundarios.

5

Como ejemplos de grupos catiónicos (b1) adecuados a utilizar según la invención se mencionan: grupos amonio primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios, grupos sulfonio terciarios o grupos fosfonio cuaternarios, preferentemente grupos amonio cuaternarios o grupos sulfonio terciarios, pero principalmente grupos sulfonio terciarios.

10

Como ejemplos de grupos funcionales (b2) adecuados a utilizar según la invención y que se pueden transformar en aniones mediante agentes de neutralización se mencionan: grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico, en particular grupos ácido carboxílico.

15

Como ejemplos de grupos aniónicos (b2) adecuados a utilizar según la invención se mencionan: grupos carboxilato, grupos sulfonato o grupos fosfonato, en particular grupos carboxilato.

20

Como ejemplos de agentes de neutralización adecuados para grupos funcionales (b1) que se pueden transformar en cationes se mencionan ácidos inorgánicos y orgánicos tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido dimetilopropiónico o ácido cítrico.

25

Como ejemplos de agentes de neutralización adecuados para grupos funcionales (b2) que se pueden transformar en aniones se mencionan: amoniaco o aminas, por ejemplo trimetilamina, trietilamina, tributilamina, dimetilnilina, dietilnilina, trifetilamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, metildietanolamina, 2-aminometilpropanol, dimetilisopropilamina, dimetilisopropanolamina o trietanolamina. La neutralización puede tener lugar en fase orgánica o en fase acuosa. Preferentemente, como agente de neutralización se utiliza dimetiletanolamina y/o trietilamina.

30

La introducción de grupos catiónicos (potenciales) funcionales hidrófilos (b1) en los prepolímeros de poliuretano (B1) tiene lugar a través de la incorporación de compuestos que contienen en su molécula como mínimo uno y principalmente dos grupos reactivos frente a grupos isocianato y como mínimo un grupo apto para la formación de cationes; la cantidad a utilizar se puede calcular a partir del índice amina perseguido.

35

Algunos grupos reactivos frente a grupos isocianato adecuados son los anteriormente descritos, en particular grupos hidroxilo y también grupos amino primarios y/o secundarios, utilizándose de forma preferente grupos hidroxilo.

40

Compuestos adecuados de este tipo son, por ejemplo, 2,2-dimetiloletilamina o 2,2-dimetilolpropilamina bloqueadas con una cetona, hidrolizándose de nuevo el grupo cetoxima resultante antes de la formación del grupo catiónico (b1), o N,N-dimetil-, N,N-dietil- o N-metil-N-etil-2,2-dimetiloletil- o -propilamina.

45

La introducción de grupos aniónicos (potenciales) funcionales hidrófilos (b2) en los prepolímeros de poliuretano (B1) tiene lugar a través de la incorporación de compuestos que contienen en su molécula como mínimo un grupo reactivo frente a grupos isocianato y como mínimo un grupo apto para la formación de aniones; la cantidad a utilizar se puede calcular a partir del índice de acidez perseguido.

50

Compuestos adecuados de este tipo son, por ejemplo, aquellos que contienen en su molécula dos grupos reactivos frente a grupos isocianato. En particular, los grupos adecuados reactivos frente a grupos isocianato son grupos hidroxilo y también grupos amino primarios y/o secundarios. Ácidos alcanoicos adecuados son por ejemplo ácido dihidroxipropiónico, ácido dihidroxisuccínico y ácido dihidroxibenzoico. Un grupo especialmente preferente de ácidos alcanoicos es el formado por los ácidos alfa,alfa-dimetilolalcanoicos de fórmula general  $R^2-C(CH_2OH)_2COOH$ , siendo  $R^2$  un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con un máximo de aproximadamente 20 átomos de carbono. Como ejemplos de ácidos alcanoicos especialmente adecuados se mencionan: ácido 2,2-dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilolpropiónico, ácido 2,2-dimetilolbutírico y ácido 2,2-dimetilolpentanoico. El ácido dihidroxialcanoico preferente es el ácido 2,2-dimetilolpropiónico. Compuestos con contenido en grupos amino son, por ejemplo, ácido 3,4-diaminobenzoico, ácido 2,4-diaminotoluensulfónico y ácido 2,4-diaminodifenil-éter-sulfónico.

55

Los grupos poli(oxialquilen) no iónicos funcionales hidrófilos (b3) se pueden incorporar en la molécula de poliuretano como grupos laterales o terminales. Para ello, además de los poliéterdioles anteriormente descritos, también se pueden utilizar por ejemplo alcoholes alcoxipoli(oxialquilen) de fórmula general  $R^3O-(-CH_2-CHR^4-O-)_rH$ , en la que  $R^3$  representa un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono,  $R^4$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y el subíndice r es un número entre 20 y 75 (véanse los documentos de patente EP-A-0 354 261 o EP-A-0 424 705).

60

65

La elección de los grupos funcionales hidrófilos (b1) o (b2) se ha de realizar de tal modo que no se pueda producir ninguna reacción desfavorable, por ejemplo salificación o reticulación con los grupos funcionales dado el caso presentes en el resto de los componentes de los poliuretanos según la invención (B), los polímeros mixtos de injerto, los materiales de revestimiento, las masillas de obturación o los adhesivos. Por consiguiente, los especialistas pueden llevar a cabo la elección de forma sencilla basándose en sus conocimientos técnicos.

## ES 2 267 568 T3

Entre estos grupos iónicos (potenciales) funcionales hidrófilos (b1) y (b2) y los grupos no iónicos funcionales hidrófilos (b3) son ventajosos los grupos aniónicos (potenciales) (b2), por lo que éstos se utilizan de forma especialmente preferente.

5 La preparación de los prepolímeros de poliuretano (B1) anteriormente descritos a partir de los compuestos de partida (B1.1) a (B1.7) anteriormente descritos tampoco presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que tiene lugar en masa o en un medio orgánico inerte, preferentemente en un medio orgánico inerte, utilizándose preferiblemente disolventes orgánicos polares, en particular disolventes miscibles con agua como cetonas, ésteres, éteres, amidas cíclicas o sulfóxidos. La reacción puede tener lugar en varias etapas o en una sola etapa. Lo esencial es  
10 que la reacción se prolongue hasta que el contenido en grupos isocianato libres sea constante.

En otro paso de procedimiento, el prepolímero de poliuretano (B1) a utilizar según la invención se somete a reacción con como mínimo un compuesto (B1.3) que tiene al menos dos, preferentemente al menos tres y en particular  
15 tres grupos funcionales reactivos frente a isocianato. Grupos funcionales reactivos frente a isocianato adecuados son, por ejemplo, los anteriormente descritos. Entre éstos, los grupos hidroxilo y los grupos amino, en particular los grupos hidroxilo, son especialmente ventajosos y se utilizan de forma preferente según la invención.

Por consiguiente, los compuestos (B1.3) preferentes son poliaminas, polioles y aminoalcoholes.

20 Polioles (B1.3) adecuados son, por ejemplo, los polioles de bajo peso molecular (B1.2) anteriormente descritos, tetroles como pentaeritrita u homopentaeritrita; o alcoholes azúcares como treíta o eritrita; o pentitas como arabita, adonita o xilita; o hexitas como sorbita, manita o dulcita.

Los ejemplos de poliaminas (B1.3) adecuadas presentan como mínimo dos grupos amino primarios y/o secundarios. Las poliaminas (B1.3) son esencialmente alquilenpoliaminas de 1 a 40 átomos de carbono, preferentemente  
25 de entre aproximadamente 2 y 15 átomos de carbono. Pueden portar sustituyentes que no tengan ningún átomo de hidrógeno reactivo frente a grupos isocianato. Como ejemplos se mencionan poliaminas (B1.3) de estructura lineal o ramificada, alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas y con como mínimo dos grupos amino primarios.

30 Como diaminas (B1.3) se pueden mencionar: hidrazina, etilendiamina, propilendiamina, 1,4-butilendiamina, piperazina, 1,4-ciclohexildimetilamina, hexametilendiamina-1,6, trimetilhexametilendiamina, metanodiamina, isoforondiamina o 4,4'-diaminodiclohexilmetano. Diaminas (B1.8) preferentes son hidrazina, alquil- o cicloalquildiaminas como propilendiamina y 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano.

35 También se pueden utilizar poliaminas (B1.3) que contengan más de dos grupos amino en su molécula. Sin embargo, en estos casos se ha de tener cuidado para no obtener resinas de poliuretano reticuladas, por ejemplo utilizando además monoaminas. Algunas poliaminas (B1.3) de este tipo a utilizar son dietilentriamina, trietilentetramina, dipropilendiamina y dibutilentriamina. La etilhexilamina es un ejemplo de monoamina (véase el documento de patente EP-A-0 089 497).

40 Aminoalcoholes (B1.3) adecuados son, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina o trietanolamina.

Entre estos compuestos (B1.3), el trimetilopropano ofrece las mayores ventajas y, por consiguiente, se utiliza de forma totalmente preferente según la invención.

45 La preparación de los prepolímeros de poliuretano (B1) con los compuestos (B1.3) tampoco presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que se lleva a cabo en masa o en un medio orgánico inerte, preferentemente en un medio orgánico inerte, utilizándose preferentemente los disolventes orgánicos polares arriba descritos. Es esencial que la reacción se prolongue hasta que ya no se pueda detectar ningún grupo isocianato libre.

50 De acuerdo con la invención, el poliuretano resultante se somete a reacción con como mínimo un anhídrido de un ácido carboxílico alfa,beta-insaturado, con lo que se obtiene el poliuretano según la invención (B).

55 Anhídridos adecuados son, por ejemplo, anhídrido acrílico, metacrílico, etacrílico o cinámico. Entre éstos, el anhídrido metacrílico es especialmente ventajoso y, por consiguiente, se utiliza de forma especialmente preferente según la invención.

De acuerdo con la invención, la cantidad de anhídrido a utilizar según la invención puede variar ampliamente. El límite superior está determinado por la cantidad de grupos funcionales reactivos frente al anhídrido en los poliuretanos. El límite inferior se rige principalmente por la cantidad de grupos olefinicamente insaturados por molécula necesaria para lograr un buen injerto de los monómeros (a). Por consiguiente, los especialistas pueden calcular la cantidad de anhídrido a utilizar según la invención basándose en sus conocimientos técnicos, dado el caso recurriendo a sencillos ensayos orientativos. De acuerdo con la invención resulta ventajoso utilizar el anhídrido en una cantidad entre 0,01 y 0,2 mol por kilogramo de poliuretano.

65 Por consiguiente, el contenido de grupos olefinicamente insaturados en los poliuretanos según la invención (B), que se introducen a través de los anhídridos a utilizar según la invención, puede variar ampliamente. Preferentemente oscila entre el 0,01 y el 3, en especial entre el 0,1 y el 2,5, de forma especialmente preferente entre el 0,2 y el 2,0,

## ES 2 267 568 T3

de forma totalmente preferente entre el 0,25 y el 1,5 y en particular entre el 0,3 y el 1,0% en peso, en cada caso con respecto al poliuretano según la invención.

5 La reacción de los poliuretanos con los anhídridos no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología. Preferentemente se lleva a cabo inmediatamente después de la preparación del poliuretano en la mezcla de reacción correspondiente.

10 Los poliuretanos según la invención (B) ya se pueden utilizar como tales para la producción de materiales de revestimiento, en particular lacas, adhesivos y masillas de obturación. Estos materiales de revestimiento, gracias a su contenido en grupos olefinicamente insaturados, también pueden ser endurecibles con radiación actínica o térmicamente y con radiación actínica (*dual cure*). Como radiación actínica se entiende radiación electromagnética, por ejemplo luz infrarroja cercana (IRC), luz visible, radiación UV o radiación X, y/o radiación corpuscular como haz electrónico.

15 No obstante, su uso previsto esencial consiste en la producción de los polímeros mixtos de injerto según la invención.

20 Para ello, los poliuretanos según la invención (B) se injertan en solución orgánica o en una dispersión con como mínimo un monómero (a). De acuerdo con la invención resulta ventajoso someter a reacción los poliuretanos según la invención (B) en dispersión en un medio acuoso.

25 El medio acuoso contiene esencialmente agua. En este contexto, el medio acuoso puede contener cantidades menores de disolventes orgánicos, agentes de neutralización, reticulantes y/o aditivos habituales para lacas y/u otras sustancias sólidas disueltas, líquidas o gaseosas, orgánicas y/o inorgánicas, de bajo y/o alto peso molecular. En el marco de la presente invención, por el concepto "cantidad menor" se ha de entender una cantidad que no neutralice el carácter acuoso del medio acuoso. No obstante, el medio acuoso también puede consistir en agua pura.

30 Para la dispersión, los poliuretanos según la invención (B) hidrófilos que contienen los grupos funcionales hidrófilos iónicos (potenciales) (b1) o (b2) anteriormente descritos, se neutralizan con como mínimo uno de los agentes de neutralización anteriormente descritos y después se dispersan. En caso de los poliuretanos según la invención (B) hidrófilos que sólo contienen los grupos funcionales hidrófilos no iónicos (b3) no es necesario utilizar agentes de neutralización.

35 Los poliuretanos según la invención (B) hidrófobos también se pueden dispersar en un medio acuoso. Ventajosamente, esto se lleva a cabo bajo un campo de alra cizalla. Este procedimiento no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que puede tener lugar por ejemplo de acuerdo con el procedimiento de dispersión descrito en la solicitud de patente europea EP-A-0 401 565.

40 Las dispersiones de poliuretano primarias según la invención (B) resultantes también son adecuadas para la producción de materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación acuosos.

Como ejemplos de monómeros (a) adecuados para la preparación de los polímeros mixtos de injerto según la invención se mencionan:

### 45 *Monómeros (a1)*

50 Hidroxialquil ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico o de otro ácido carboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado derivados de un alquilenglicol esterificado con el ácido, o que se pueden obtener mediante reacción del ácido con un óxido de alquileo, principalmente hidroxialquil ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico, crotónico o etacrílico en los que el grupo hidroxialquilo contiene hasta 20 átomos de carbono, por ejemplo acrilato, metacrilato, etacrilato o crotonato de 2-hidroxietilo, 2-hidroxiopropilo, 3-hidroxiopropilo, 3-hidroxibutilo o 4-hidroxibutilo; monoacrilato, monometacrilato, monoetacrilato o monocrotonato de 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, de octahidro-4,7-metano-1*H*-indendimetanol o de metilpropanodiol; o productos de reacción de ésteres cíclicos, por ejemplo épsilon-caprolactona, y estos hidroxialquil ésteres; o alcoholes olefinicamente insaturados como alcohol alílico o polioles como monoalil o dialil trimetilolpropano éter o monoalil, dialil o trialil pentaeritrita éter. Generalmente, estos monómeros (a1) de funcionalidad superior sólo se utilizan en cantidades menores. En el marco de la presente invención, por el concepto "cantidades menores" de monómeros de funcionalidad superior se han de entender aquellas cantidades que no conducen a una reticulación o gelificación de las resinas de poliacrilato. Por ejemplo, la proporción de dialil trimetilolpropano éter puede oscilar entre el 2 y el 10% en peso con respecto al peso total de los monómeros (a1) a 60 (a6) utilizados para la preparación de la resina de poliacrilato.

### *Monómeros (a2)*

65 Alquil o cicloalquil ésteres de los ácidos (met)acrílico, crotónico o etacrílico de hasta 20 átomos de carbono en la parte alquilo, en particular acrilato, metacrilato, crotonato o etacrilato de metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, hexilo, etilhexilo, estearilo y laurilo; ésteres cicloalifáticos de los ácidos (met)acrílico, crotónico o etacrílico, en particular (met)acrilato, crotonato o etacrilato de ciclohexilo, isobornilo, didiclopentadienilo, octahidro-4,7-metano-1*H*-indenmetanol o terc-butilciclohexilo; oxaalquil u oxacicloalquil ésteres de los ácidos (met)acrílico, crotó-

## ES 2 267 568 T3

5 nico o etacrílico como (met)acrilato de etiltriglicol y (met)acrilato de metoxioligoglicol, preferentemente con un peso molecular Mn de 550; u otros derivados de los ácidos (met)acrílico, crotonico o etacrílico etoxilados y/o propoxilados libres de grupos hidroxilo. Éstos pueden contener cantidades menores de alquil o cicloalquil de los ácidos (met)acrílico, crotonico o etacrílico de funcionalidad superior, por ejemplo di(met)acrilato de etilenglicol, propilenglicol, die-  
10 tilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, octahidro-4,7-metano-1H-indendimetanol o 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol; di(met)acrilato o tri(met)acrilato de trimetilolpropano; o di(met)acrilato, tri(met)acrilato o tetra(met)acrilato de pentaeritrita, y también los etacrilatos o crotonatos correspondientes. En el marco de la presente invención, por la expresión “cantidades menores” de monómeros (a2) de funcionalidad superior se han de entender aquellas cantidades que no conducen a una reticulación o gelificación de las resinas de poliacrilato.

### 10 *Monómeros (a3)*

15 Monómeros etilénicamente insaturados que portan por molécula como mínimo un grupo ácido, preferentemente un grupo carboxilo, o una mezcla de monómeros de este tipo. De forma especialmente preferente, como componente (a3) se utiliza ácido acrílico y/o metacrílico. No obstante, también se pueden utilizar otros ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados de hasta 6 átomos de C en su molécula. Como ejemplos de estos ácidos se mencionan: ácido etacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico. También se pueden utilizar como componente (a3) ácidos sulfónicos o fosfónicos etilénicamente insaturados, o sus ésteres parciales. Como monómeros (a3) también entran en consideración mono(met)acrilolioxetil ésteres de los ácidos maleico, succínico y ftálico.

### 20 *Monómeros (a4)*

25 Vinil ésteres de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición alfa de 5 a 18 átomos de C en su molécula. Los ácidos monocarboxílicos ramificados se pueden obtener mediante reacción de ácido fórmico o monóxido de carbono y agua con olefinas, en presencia de un catalizador líquido muy ácido; las olefinas pueden ser productos de craqueo de hidrocarburos parafínicos tales como fracciones de aceite mineral y pueden contener olefinas acíclicas y/o cicloalifáticas tanto ramificadas como de cadena lineal. En la reacción de estas olefinas con ácido fórmico o con monóxido de carbono y agua se forma una mezcla de ácidos carboxílicos en los que los grupos carboxilo están situados principalmente en un átomo de carbono cuaternario. Otras sustancias de partida olefínicas son, por ejemplo, 30 trímero de propileno, tetrámero de propileno y diisobutileno. Sin embargo, los vinil ésteres también se pueden preparar de forma conocida en sí a partir de los ácidos, por ejemplo sometiendo a reacción el ácido con acetileno. Debido a su buena disponibilidad, de forma especialmente preferente se emplean vinil ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados de 9 a 11 átomos de C ramificados en el átomo de C alfa.

### 35 *Monómeros (a5)*

El producto de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con el glicidil éster de un ácido monocarboxílico ramificado en posición alfa de 5 a 18 átomos de C por molécula. La reacción del ácido acrílico o metacrílico con el glicidil éster de un ácido carboxílico con un átomo de carbono alfa terciario puede tener lugar antes, durante o 40 después de la reacción de polimerización. Preferentemente, como componente (a5) se emplea el producto de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con el glicidil éster del ácido Versatic®. Este glicidil éster se puede obtener en el mercado bajo el nombre Cardura® E10. Para más detalles, véase Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, páginas 605 y 606.

### 45 *Monómeros (a6)*

Monómeros etilénicamente insaturados esencialmente libres de grupos ácido, como

- 50 - olefinas como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, ciclohexeno, ciclopenteno, norboneno, butadieno, isopreno, ciclopentadieno y/o dicitopentadieno;
- 55 - amidas de ácido (met)acrílico (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N,N-dipropil(met)acrilamida, N-butil(met)acrilamida, N,N-dibutil(met)acrilamida, N-ciclohexil(met)acrilamida y/o N,N-ciclohexilmetil(met)acrilamida;
- monómeros con contenido en grupos epóxido, por ejemplo glicidil ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico, etacrílico, crotonico, maleico, fumárico y/o itacónico;
- 60 - hidrocarburos vinilaromáticos como estireno, alfa-alkilestirenos, principalmente alfa-metilestireno, arilestirenos, principalmente difeniletileno y/o viniltolueno;
- nitrilos como acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo;
- 65 - compuestos vinílicos como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, dicloruro de vinilideno, difluoruro de vinilideno; N-vinilpirrolidona; vinil éteres como etil vinil éter, n-propil vinil éter, isopropil vinil éter, n-butil vinil éter, isobutil vinil éter y/o ciclohexil vinil éter; vinil ésteres como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, pivalato de vinilo, vinil ésteres de los ácidos Versatic®, distribuidos por la firma

## ES 2 267 568 T3

Deutsche Shell Chemie con el nombre de marca VeoVa® (para más detalles, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, página 598 y páginas 605 y 606) y/o el vinil éster del ácido 2-metil-2-etilheptanoico; y/o

- 5 - macromonómeros de polisiloxano que presentan un peso molecular promedio en número Mn de 1.000 a 40.000, preferentemente de 2.000 a 20.000, en especial de 2.500 a 10.000 y en particular de 3.000 a 7.000 y, por término medio, entre 0,5 y 2,5, preferentemente entre 0,5 y 1,5, enlaces dobles etilénicamente insaturados por molécula, tal como se describen en el documento DE-A-38 07 571, páginas 5 a 7, el documento DE-A 37 06 095, columnas 3 a 7, el documento EP-B-0 358 153, páginas 3 a 6, el documento US-A 4,754,014, columnas 5 a 9, el documento DE-A 44 21 823 o en la solicitud de patente internacional WO 92/22615, desde la página 12, renglón 18, hasta la página 18, renglón 10, o monómeros vinílicos con contenido en acriloxisilano que se pueden preparar mediante reacción de silanos hidroxilo funcionales con epíclorhidrina y reacción subsiguiente del producto de reacción con ácido metacrílico y/o con hidroxialquilo ésteres de ácido (met)acrílico.

15 Entre estos monómeros (a) adecuados arriba descritos a modo de ejemplo, los especialistas pueden elegir fácilmente los monómeros (a) particularmente adecuados para el uso previsto correspondiente en función de sus propiedades físico-químicas y reactividades conocidas. En caso dado pueden realizar algunos ensayos previos orientativos para este fin. En particular deberán tener en cuenta que los monómeros (a) no deben contener ningún grupo funcional, en particular ningún grupo funcional iónico (potencial), que pueda experimentar interacciones no deseadas con los grupos funcionales iónicos (potenciales) en los poliuretanos según la invención (B) hidrófilos.

20 De acuerdo con la invención se pueden lograr ventajas especiales si los monómeros (a) se eligen de tal modo que el perfil de propiedades de los (co)polímeros injertados esté determinado esencialmente por los monómeros de (met)acrilato (a) anteriormente descritos, variando los otros monómeros (a) dicho perfil de propiedades de forma ventajosa dentro de amplios márgenes.

25 De acuerdo con la invención, utilizando mezclas de los monómeros (a1), (a2) y (a6), y dado el caso también (a3), se logran ventajas muy especiales.

30 La preparación de los polímeros mixtos de injerto según la invención no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que tiene lugar de acuerdo con los métodos habituales y conocidos de polimerización en emulsión radical en presencia de como mínimo un iniciador de polimerización, tal como se describe por ejemplo en los documentos de patente DE-C-197 22 862, DE-A-196 45 761, EP-A-0 522 419 o EP-A-0 522 420.

35 Los monómeros (a) también se pueden elaborar en forma de preemulsión con ayuda de una parte de la dispersión de poliuretano según la invención (B) y agua. Esta preemulsión se añade después lentamente a una carga en la que se desarrolla la polimerización en emulsión propiamente dicha.

40 Iniciadores de polimerización adecuados son, por ejemplo, iniciadores formadores de radicales libres como peróxidos de dialquilo, por ejemplo peróxido de di-terc-butilo o peróxido de dicumilo; hidroperóxidos como hidroperóxido de cumol o hidroperóxido de terc-butilo; perésteres como perbenzoato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, per-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo o per-2-etilhexanoato de terc-butilo; peroxodisulfato de potasio, sodio o amonio; azodinitrilos como azobisisobutironitrilo; iniciadores disociadores de C-C como benzopinacol silil éter; o una combinación de un iniciador no oxidante con peróxido de hidrógeno. Preferiblemente se utilizan iniciadores insolubles en agua. Los iniciadores se utilizan preferentemente en una cantidad entre un 0,1 y un 25% en peso, en especial entre un 2 y un 10% en peso, con respecto al peso total de los monómeros (a).

45 Después, los monómeros (a) se polimerizan en las emulsiones acuosas con ayuda de los iniciadores formadores de radicales arriba mencionados a temperaturas de 0 a 95°C, preferentemente de 40 a 95°C y, si se utilizan sistemas redox, a temperaturas de 30 a 70°C. Si se trabaja con sobrepresión, la polimerización también se puede llevar a cabo a temperaturas superiores a 100°C.

50 Es preferible que la alimentación del iniciador comience algo antes que la alimentación de los monómeros, en general aproximadamente de 1 a 15 minutos antes. También es preferible un procedimiento en el que la adición de iniciador comienza al mismo tiempo que la adición de los monómeros y termina aproximadamente media hora después de haber concluido la adición de los monómeros. El iniciador se añade preferentemente en una cantidad constante por unidad de tiempo. Una vez finalizada la adición del iniciador, la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de polimerización hasta que hayan reaccionado en lo esencial por completo todos los monómeros empleados (por regla general 1,5 horas). La expresión "haber reaccionado en lo esencial por completo" quiere decir que preferentemente ha reaccionado el 100% en peso de los monómeros empleados, pero que también es posible que quede sin reaccionar un pequeño contenido de monómeros residual de como máximo aproximadamente un 0,5% en peso con respecto al peso de la mezcla de reacción.

55 Como reactores para la polimerización mixta de injerto entran en consideración los recipientes de agitación, cascadas de recipientes de agitación, reactores de tubos, reactores de paletas o reactores de Taylor habituales y conocidos, tal como se describen por ejemplo en los documentos de patente DE-B-1 071 241 o EP-A-0 498 583, o en el artículo de K. Kataoka en Chemical Engineering Science, Tomo 50, Cuaderno 9, 1995, páginas 1409 a 1416.

## ES 2 267 568 T3

De acuerdo con la invención resulta ventajoso elegir los poliuretanos según la invención (B) y los monómeros (a) de tal modo que el copolímero injertado (A) y/o el poliuretano hidrófilo injertado (B), pero principalmente el poliuretano hidrófilo injertado (B), contengan grupos funcionales hidrófilos, en particular grupos ácido carboxílico y/o grupos carboxilato.

En los polímeros mixtos de injerto, la proporción cuantitativa entre el núcleo y la envoltura puede variar dentro de márgenes extraordinariamente amplios, lo que constituye una ventaja especial de los polímeros mixtos de injerto según la invención. Preferentemente, dicha proporción oscila entre 1:100 y 100:1, preferiblemente entre 1:50 y 50:1, en especial entre 30:1 y 1:30, de forma totalmente preferente entre 20:1 y 1:20 y en particular entre 10:1 y 1:10.

En la utilización preferente según la invención de grupos funcionales hidrófilos aniónicos (potenciales) (b2), en particular de grupos ácido carboxílico, se pueden obtener ventajas especiales adicionales si en los polímeros mixtos de injerto según la invención la relación entre el índice de acidez de la envoltura y el índice de acidez del núcleo es  $> 1$ , preferentemente  $> 3$ , preferiblemente  $> 5$ , en especial  $> 7$ , de forma totalmente preferente  $> 9$  y en particular  $> 10$ .

Los polímeros mixtos de injerto según la invención se pueden aislar de las dispersiones primarias en las que se producen y utilizar en los fines de aplicación más diversos, en particular en materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación con contenido de disolventes, sólidos en forma de polvo libre de agua y disolventes, o líquidos libres de agua y disolventes.

No obstante, de acuerdo con la invención resulta ventajoso utilizar las dispersiones primarias como tales para la producción de materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación acuosos, o como materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación acuosos. Cuando se utilizan como materiales de revestimiento, muestran unas extraordinarias propiedades de formación de película.

Además de los polímeros mixtos de injerto según la invención, los adhesivos acuosos según la invención también pueden contener otros componentes adecuados habituales y conocidos en cantidades eficaces. Componentes adecuados son, por ejemplo, los reticulantes y aditivos descritos más abajo, siempre que entren en consideración para la producción de adhesivos.

Del mismo modo, además de los polímeros mixtos de injerto según la invención, las masillas de obturación acuosas según la invención también pueden contener otros componentes adecuados habituales y conocidos en cantidades eficaces. Componentes adecuados también son, por ejemplo, los reticulantes y aditivos descritos más abajo, siempre que entren en consideración para la producción de masillas de obturación.

Las dispersiones primarias de los polímeros mixtos de injerto según la invención son adecuadas sobre todo para la producción de materiales de revestimiento acuosos, en particular lacas acuosas. Las lacas acuosas según la invención son, por ejemplo, materiales de carga, lacas cubrientes lisas, lacas base acuosas y lacas transparentes. Las dispersiones primarias según la invención ofrecen ventajas muy especiales si se utilizan para la producción de las lacas base acuosas.

Las lacas base acuosas contienen los polímeros mixtos de injerto según la invención ventajosamente en una cantidad entre el 1,0 y el 50, preferentemente entre el 2,0 y el 40, en especial entre el 3,0 y el 35, de forma totalmente preferente entre el 4,0 y el 30 y en particular entre el 5,0 y el 25% en peso, en cada caso con respecto al peso total de la laca base acuosa correspondiente.

Otro componente esencial de la laca base acuosa consiste en como mínimo un pigmento de coloración y/o de efecto decorativo. Los pigmentos pueden consistir en compuestos inorgánicos u orgánicos. Gracias a esta diversidad de pigmentos adecuados, la laca base acuosa según la invención asegura una amplitud de aplicación universal y permite la realización de numerosos tonos de color y efectos ópticos. En Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, página 176, "Effektpigmente"; páginas 380 y 381 desde "Metalloxid-Glimmer-Pigmente" hasta "Metallpigmente"; páginas 180 y 181 desde "Eisenblau-Pigmente" hasta "Eisenoxidschwarz"; páginas 451 a 453 desde "Pigmente" hasta "Pigmentvolumenkonzentration"; página 563 "Thioindigo-Pigmente"; y página 567 "Titandioxid-Pigmente", se dan ejemplos de pigmentos adecuados.

La laca base acuosa puede contener como mínimo un reticulante.

Como ejemplos de reticulantes adecuados se mencionan: resinas aminoplásticas, compuestos o resinas con contenido en grupos anhídrido, compuestos o resinas con contenido en grupos epóxido, tris(alcoxycarbonilamino)triazinas, compuestos o resinas con contenido en grupos carbonato, poliisocianatos bloqueados y/o no bloqueados, beta-hidroxialquilamidas y compuestos con un promedio de como mínimo dos grupos aptos para la transesterificación, por ejemplo productos de reacción de diésteres de ácido malónico y poliisocianatos, o de ésteres y ésteres parciales de alcoholes polivalentes de ácido malónico con monoisocianatos, tal como se describen en el documento de patente europea EP-A-0 596 460.

Los especialistas conocen muy bien este tipo de reticulantes, que son ofrecidos por numerosas firmas como productos comerciales.

Además de los componentes anteriormente descritos, la laca base acuosa según la invención puede contener los ligantes y/o aditivos habituales y conocidos en cantidades eficaces.

5 Como ejemplos de ligantes habituales y conocidos se mencionan: poli(met)acrilatos oligoméricos y poliméricos, endurecibles térmicamente, lineales y/o ramificados y/o formados a modo de bloque, a modo de peine y/o estadística-  
mente, o copolímeros de acrilato, en particular los descritos en el documento de patente DE-A-197 36 535; poliésteres,  
10 EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 730 613 o DE-A-44 37 535, o poliureas.

Como ejemplos de aditivos adecuados se mencionan: materiales de carga orgánicos e inorgánicos, diluyentes re-  
activos endurecibles térmicamente, disolventes orgánicos de bajo y/o alto punto de ebullición (“disolventes largos”),  
15 para la reticulación, agentes de desgasificación, aditivos de deslizamiento (slip), inhibidores de polimerización, anties-  
pumantes, emulsionantes, humectantes, agentes de adherencia, agentes de nivelación, agentes auxiliares filmógenos,  
aditivos de control de reología o productos de apresto ignífugo. En el manual “Lackadditive” de Johan Bieleman,  
Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, se describen otros ejemplos de aditivos de laca adecuados.

20 La preparación de la laca base acuosa no presenta ninguna particularidad, sino que tiene lugar de la forma habitual  
y conocida, mezclando los componentes anteriormente descritos en equipos de mezcla adecuados como recipientes  
de agitación, recipientes de disolución (“*dissolver*”) o extrusoras, de acuerdo con el procedimiento adecuado para la  
producción de las lacas base acuosas correspondientes.

25 La laca base acuosa es extraordinariamente adecuada para la producción de lacados multicapa de coloración y/o de  
efecto decorativo mediante el procedimiento húmedo-sobre-húmedo, en el que se aplica una capa de laca base acuosa,  
se seca y se sobrelaca con una capa de laca transparente. Después se endurecen conjuntamente la capa de laca base  
acuosa y la capa de laca transparente. Como es sabido, este procedimiento se utiliza de forma preferente en el lacado  
30 inicial y de reparación de automóviles.

No obstante, gracias a sus propiedades especialmente ventajosas, los materiales de revestimiento también entran en  
consideración para el lacado de muebles y el lacado industrial, incluyendo “*coil coating*” (revestimiento de bobinas),  
“*container coating*” (revestimiento de contenedores), y la impregnación o revestimiento de componentes electrotéc-  
nicos. En el marco de los lacados industriales son adecuados para el lacado de prácticamente todos los elementos de  
35 uso privado o industrial como radiadores, aparatos domésticos, piezas pequeñas de metal como tornillos y tuercas,  
tapacubos, llantas, embalajes o componentes electrotécnicos como devanados de motor o de transformador.

## Ejemplos

### 40 Ejemplo 1

#### *Preparación de una dispersión de poliuretano según la invención (B)*

En un recipiente de reacción equipado con agitador, termómetro interior, condensador de reflujo y calefacción  
45 eléctrica, se sometieron a reacción entre sí 755,4 partes en peso de un poliésterpoliol lineal (preparado a partir de un  
ácido graso dimerizado (Pripol® 1013), ácido isoftálico y 1,6-hexanodiol), con un índice hidroxilo de 80 y un peso  
molecular promedio en número de 1.400 dalton, 13,8 partes en peso de neopentilglicol, 67,2 partes en peso de ácido  
dimetilolpropiónico y 363,6 partes en peso de 4,4'-díciclohexilmetanodiisocianato (Desmodur® W de la firma Bayer  
50 AG) en 400 partes en peso de metil etil cetona a 86°C hasta que el contenido en grupos isocianato se mantuvo constante.  
A continuación, a los prepolímeros de poliuretano (B1) resultantes se les añadieron 0,95 mol de trimetilolpropano por  
mol de grupos isocianato libres restantes. La mezcla de reacción resultante se diluyó con metil etil cetona, con lo  
que resultó un contenido de sólidos de un 67,5% en peso. Después, la mezcla de reacción se mantuvo a 82°C hasta  
que el contenido en grupos isocianato libres cayó por debajo del 0,25% en peso. El poliuretano resultante presentaba  
55 entonces una viscosidad placa-cono de 7,5 a 9,0 dPas, medida en una solución en N-metil-irrolidona en una proporción  
en peso 1:1 a 23°C y con una velocidad de cizallamiento de 1.000/s.

La solución del poliuretano en metil etil cetona se mezcló con 0,05 mol de anhídrido metacrílico por kilogramo  
de resina sólida, y se mantuvo durante dos horas a 82°C hasta que el índice de acidez dejó de disminuir. A continua-  
ción, la solución se diluyó con butildiglicol al 10% en peso, con respecto al contenido de sólidos, se neutralizó con  
60 dimetiletanolamina a una temperatura de 80 a 85°C hasta un 51% en moles, y se dispersó en 2.000 partes en peso de  
agua desionizada. Después se eliminó la metil etil cetona por destilación a vacío. La dispersión según la invención (B)  
resultante se ajustó a un contenido en sólidos de un 36% en peso con agua desionizada. Dependiendo de la dilución,  
presentaba un pH de 7,0 a 7,5.

65

## ES 2 267 568 T3

### Ejemplo 2

#### *Preparación de un polímero mixto de injerto según la invención*

5 En un recipiente de reacción adecuado, equipado con agitador, condensador de reflujo, control de temperatura interior y dos recipientes de alimentación, se cargaron 2.222,2 partes en peso de la dispersión de poliuretano según el Ejemplo 1. En el primer recipiente de alimentación se cargó una mezcla de 137,2 partes en peso de metacrilato de metilo, 145,7 partes en peso de acrilato de n-butilo, 34,3 partes en peso de metacrilato de hidroxipropilo, 22,6 partes en peso de ácido metacrílico y 23,4 partes en peso de dimetiletanolamina para neutralizar al 100% el ácido metacrílico. En el segundo recipiente de alimentación se cargó una solución de 3,4 partes en peso de hexanoato de terc-butilperoxietilo (1% con respecto a la suma de los monómeros) en 34 partes en peso de butildiglicol. La carga se calentó a una temperatura de 80 a 85°C. A esta temperatura se añadió, de forma dosificada y agitando, un 10% de la mezcla de monómeros en un plazo de cinco minutos. Diez minutos después se añadió un 10% de la solución de iniciador. Después se dejó que la mezcla de reacción resultante reaccionara durante 30 minutos. A continuación se añadió de forma dosificada el resto de la mezcla de monómeros a lo largo de tres horas y el resto de la solución de iniciador a lo largo de 3,5 horas. Una vez finalizada la adición de iniciador se dejó que continuara la polimerización de la mezcla de reacción durante otras 1,5 horas a una temperatura de 80 a 85°C. A continuación se añadieron 430 partes en peso de butildiglicol y 552 partes en peso de agua desionizada. La dispersión resultante tenía un contenido en sólidos de un 32% en peso, con una proporción de codisolventes de un 14% en peso (butildiglicol). No presentaba ningún coágulo: una aplicación de 50  $\mu\text{m}$  sobre vidrio es muy limpia y transparente y se seca a lo largo de la noche formando una película muy dura y muy bien adherida. El pH de la dispersión era de 6,8. Su viscosidad, medida en un viscosímetro de rotación, era de 130 mPas con una velocidad de cizallamiento de 100/s y de 77 mPas con una velocidad de cizallamiento de 1.000/s.

25 La dispersión primaria del polímero mixto de injerto según la invención era extraordinariamente adecuada para la producción de lacas base acuosas y materiales de carga.

### Ejemplo 3

#### *Preparación de un polímero mixto de injerto según la invención*

Se repitió la polimerización mixta de injerto del Ejemplo 2, excepto que se utilizaron los siguientes monómeros (a) y disolventes en las cantidades indicadas:

#### 35 Alimentación 1:

68,7 partes en peso de metacrilato de metilo,  
214,2 partes en peso de acrilato de n-butilo,  
40 34,3 partes en peso de metacrilato de hidroxipropilo,  
22,7 partes en peso de ácido metacrílico,  
23,5 partes en peso de dimetiletanolamina para neutralizar al 100% el ácido metacrílico, y  
153,6 partes en peso de butildiglicol.

45 La mezcla de reacción resultante se ajustó a un contenido en sólidos de un 36% en peso con 433 partes en peso de agua desionizada. La dispersión resultante presentaba una proporción de codisolventes de un 9,7% en peso. No presentaba ningún coágulo: una aplicación de 50  $\mu\text{m}$  sobre vidrio era muy limpia y transparente y se secaba a lo largo de la noche formando una película dura y muy bien adherida. El pH de la dispersión era de 7,5 (dilución 1:1 con agua). Su viscosidad, medida en un viscosímetro de rotación, era de 435 mPas con una velocidad de cizallamiento de 100/s y de 169 mPas con una velocidad de cizallamiento de 1.000/s.

La dispersión primaria del polímero mixto de injerto según la invención era extraordinariamente adecuada para la producción de lacas base acuosas, materiales de carga y adhesivos.

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Poliuretano hidrófilo o hidrófobo olefínicamente insaturado (B), que se prepara sometiendo a reacción

- 5 (1) un prepolímero de poliuretano (B1), que se puede preparar sometiendo a reacción entre sí en una o más etapas
- (B1.1) como mínimo un poliisocianato y
- 10 (B1.2) como mínimo un poliésterpoliol saturado y/u olefínicamente insaturado, preparado mediante la reacción de
- ácidos policarboxílicos saturados y/o insaturados, o sus derivados aptos para la esterificación, y
  - polioles saturados y/o insaturados,

15 de tal modo que todavía quede un promedio estadístico de como mínimo un grupo isocianato libre por molécula;

con

- 20 (2) al menos un compuesto (B1.3) con como mínimo dos grupos funcionales reactivos frente a isocianato, de modo que ya no se pueda detectar ningún grupo isocianato libre; y después
- (3) el poliuretano resultante se somete a reacción con como mínimo un anhídrido de un ácido carboxílico alfa,beta-insaturado.

25 2. Poliuretano (B) según la reivindicación 1, **caracterizado** porque para la preparación del prepolímero de poliuretano (B1) se utiliza

- (B1.4) al menos un compuesto con como mínimo un grupo isocianato bloqueado y como mínimo dos grupos
- 30 funcionales reactivos frente a isocianato y/o
- (B1.5) al menos un compuesto con como mínimo un grupo olefínicamente insaturado y como mínimo dos grupos funcionales reactivos frente a isocianato.

35 3. Poliuretano (B) según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque para la preparación del prepolímero de poliuretano (B1) se utiliza

- (B1.6) al menos un compuesto con como mínimo un grupo funcional hidrófilo y como mínimo dos grupos
- 40 funcionales reactivos frente a isocianato.

4. Poliuretano (B) según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque para la preparación del prepolímero de poliuretano (B1) se utiliza como mínimo un agente de bloqueo (B1.7) para los grupos isocianato.

5. Poliuretano (B) según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el anhídrido del ácido carboxílico alfa,beta-insaturado se utiliza en una cantidad tal que el poliuretano (B) contenga un promedio estadístico de 0,1 a 10 enlaces dobles olefínicamente insaturados en la molécula.

6. Polímero mixto de injerto que contiene

- 50 (A) como mínimo un (co)polímero injertado y
- (B) como mínimo un poliuretano,

55 y que se puede preparar sometiendo a (co)polimerización radical como mínimo un monómero (a) en solución o en emulsión en presencia de como mínimo un poliuretano (B) según una de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Polímero mixto de injerto según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el polímero (A) es un copolímero de (met)acrilato.

60 8. Polímero mixto de injerto según la reivindicación 6 ó 7, **caracterizado** porque el copolímero injertado (A) y/o el poliuretano injertado (B) contienen grupos funcionales hidrófilos, en particular grupos ácido carboxílico y/o grupos carboxilato.

9. Polímero mixto de injerto según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el poliuretano hidrófilo injertado (B)

65 contiene grupos ácido carboxílico y/o grupos carboxilato.

## ES 2 267 568 T3

10. Utilización de los poliuretanos (B) según una de las reivindicaciones 1 a 5 y/o de los polímeros mixtos de injerto según una de las reivindicaciones 6 a 10 para la producción de masillas de obturación, adhesivos y materiales de revestimiento.

5 11. Masillas de obturación, adhesivos y materiales de revestimiento, **caracterizados** porque contienen como mínimo uno de los poliuretanos (B) según una de las reivindicaciones 1 a 5 y/o uno de los polímeros mixtos de injerto según una de las reivindicaciones 6 a 10.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65