



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 683**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01) **C08G 18/32** (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01) **C08G 18/44** (2006.01)
C08G 18/60 (2006.01) **C08G 18/65** (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01) **C09D 175/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07018084 .9**

96 Fecha de presentación : **14.09.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1905789**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.04.2008**

54

Título: **Agentes de recubrimiento acuosos basados en dispersiones de poliuretano.**

30

Prioridad: **29.09.2006 DE 10 2006 046 650**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.04.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.04.2011

73

Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
Robert-Koch-Strasse 21
41539 Dormagen, DE

72

Inventor/es: **Münzmay, Thomas;**
Blum, Harald;
Klippert, Uwe;
Pohl, Torsten y
Rische, Thorsten

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 356 683 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

La invención se refiere a poliuretanos hidroxifuncionales diluibles con agua con unidades estructurales amida, a un procedimiento para su preparación y a su uso para el lacado de substratos.

Desde hace años los esfuerzos para el ahorro de peso en el sector del automóvil van acompañados de la utilización de plástico multiplicada, también en la zona interior. Debido a exigencias estéticas y técnicas las piezas de plásticos en el automóvil habitualmente se lacan para protegerlas de influencias externas, como luz solar, sollicitación química, térmica y mecánica, para conseguir determinados tonos cromáticos y efectos cromáticos, para recubrir puntos defectuosos de la superficie de plástico o para conferir a la superficie de plástico un tacto (háptica) agradable. Para la mejora de las propiedades hápticas de las piezas de plástico en el habitáculo del automóvil se utilizan en los últimos años de manera acrecentada las llamadas lacas de tacto suave ("softfeel"). El efecto "softfeel" en el sentido de la presente invención designa una sensación de tacto (háptica) especial de la superficie lacada. Esta háptica puede describirse con términos como aterciopelado, suave, gomoso o cálido, mientras que p.ej. la superficie de una carrocería de automóvil lacada o también una placa de plástico o plexiglás no lacado o recubierto con laca transparente o de cubrición se nota fría y lisa.

Las lacas acuosas de tacto suave basadas en la química del poliuretano se dan a conocer por ejemplo en el documento EP-A 0 669 352. Estas lacas proporcionan además de un efecto de tacto suave destacado también recubrimientos con buena resistencia y efecto protector para el substrato de plástico.

Entretanto los requisitos de las lacas de tacto suave para el sector del automóvil, en especial en lo relativo a la resistencia contra cremas de protección de la piel y de cuidado de la piel (p.ej. crema solar o leche solar), han aumentado de tal manera que estos requisitos no son cumplidos con las lacas del estado de la técnica o solo con reducciones en el efecto de tacto suave.

Existe además la necesidad de agentes de recubrimiento acuosos que presenten buenas propiedades de resistencia, en especial frente a cremas de protección de la piel y de cuidado de la piel así como simultáneamente un marcado efecto de tacto suave de la laca.

Sorprendentemente se ha encontrado ahora que poliuretanos hidroxifuncionales diluibles con agua que contienen unidades estructurales amida son adecuados para la fabricación de lacas con una resistencia destacada p.ej. frente a cremas de protección de la piel y de cuidado de la piel como crema solar o leche solar y simultáneamente un sobresaliente efecto de tacto suave.

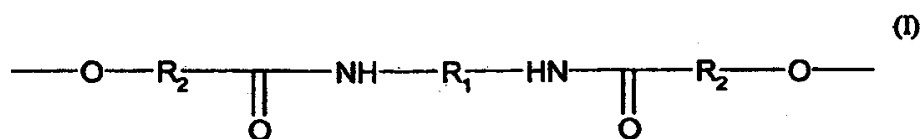
En el documento US-A 5,780,559 se dan a conocer poliuretanos filmógenos que presentan grupos amida terminales, que son reticulables con resinas de melamina. Los recubrimientos presentan una elevada resistencia a los ácidos y elevada dureza. Los poliuretanos ahí dados a conocer no se adecuan sin embargo al uso en sistemas acuosos. Además de esto, los polímeros filmógenos descritos no son adecuados para su uso en la zona interior del automóvil, pues las temperaturas necesarias para esta reticulación no pueden aplicarse en los plásticos utilizados habitualmente en la zona interior del automóvil.

Por el documento US-A 2002/0068789 son conocidas dispersiones acuosas de poliuretanos que contienen grupos amida que sin embargo igualmente no presentan las estructuras conforme a la invención. Estas se hacen reaccionar con agentes de reticulación que son reactivos frente a los grupos amida. Se obtienen sistemas de un componente térmicamente endurecibles que se utilizan en especial en el sector del automóvil como recubrimientos OEM.

El objetivo de la presente invención ha consistido por tanto en proporcionar un componente de poliuretano que en conjunción con reticulantes de isocianato den por resultado agentes de recubrimiento que dispongan de un efecto de tacto suave y simultáneamente una resistencia especialmente buena frente a cremas de protección de la piel y de cuidado de la piel, en especial cremas de protección solar.

El objetivo se consigue con los poliuretanos diluibles con agua conforme a la invención.

Son objeto de la presente invención poliuretanos hidroxifuncionales diluibles con agua que contienen unidades estructurales conforme a la fórmula (I)



en la que

R₁ es un resto alifático o cicloalifático con 2 a 18 átomos de carbono y

R₂ un resto alifático con 3 a 5 átomos de carbono.

Los poliuretanos conforme a la invención presentan un contenido de grupos amida, calculado como (CO)NH, de 2,0 a 20% en peso, preferiblemente de 2,0 a 15% en peso, con especial preferencia de 3,0 a 10% en peso.

Preferiblemente son poliuretanos hidroxifuncionales diluibles con agua que como componentes estructurales

A1) 25 - 80% en peso, preferiblemente 30 - 60% en peso, de al menos un poliol que contiene grupos amida de peso molecular numérico Mn medio de 314 a 5000 Da,

A2) 0 - 60% en peso, preferiblemente 10 - 50% en peso, de al menos un poliol seleccionado del grupo de los poliésteres, policarbonatos o poliéteres de peso molecular numérico Mn medio de 400 a 6000 Da,

A3) 0 - 20% en peso, preferiblemente 1 - 15% en peso, de al menos un poliol de bajo peso molecular con al menos dos grupos hidroxilo de peso molecular numérico medio de 62 a 400 Da,

A4) 2 - 10% en peso, preferiblemente 3 - 8% en peso, de al menos un compuesto que presenta al menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato y al menos un grupo capaz de formar aniones y

A5) 5 - 50% en peso, preferiblemente 8 - 30% en peso, de poliisocianatos,

dando por resultado la suma de los componentes A1) a A5) el 100%.

Como componente A1) que contiene grupos amida son polioles adecuados por ejemplo poliolésteres compuestos por di- así como dado el caso tri- y tetraoles y ácidos di- así como dado el caso tri- y tetracarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas. En lugar de los ácidos policarboxílicos pueden utilizarse también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores para la preparación de los poliolésteres.

Son ejemplos de dioles adecuados etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles como polietilenglicol, además 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butanodiol(1,3), butanodiol(1,4), hexanodiol(1,6) e isómeros, neopentilglicol, siendo preferidos los tres últimos compuestos mencionados. Como polioles a utilizar dado el caso son de mencionar aquí por ejemplo trimetilolpropano, glicerina, eritrita, pentaeritrita o isocianurato de trishidroxietilo.

Como ácidos dicarboxílicos se consideran: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido 2-metilsuccínico así como sus posibles anhídridos. Para las conveniencias de la presente invención a los anhídridos en consecuencia se les engloba en el término "ácido". También pueden utilizarse ácidos monocarboxílicos, como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico, siempre que la funcionalidad OH media del poliol sea ≥ 2 . Son preferidos ácidos saturados alifáticos o aromáticos, como ácido adípico, ácido ftálico, ácido hexahidro- y tetrahidroftálico o ácido isoftálico. Como ácido policarboxílico a utilizar dado el caso en menores cantidades es aquí de mencionar el ácido trimelítico.

Ácidos hidroxicarboxílicos que pueden utilizarse como reactantes en la preparación de un polioléster con grupos hidroxilo terminales son por ejemplo el ácido hidroxicaproico o el ácido hidroxibutírico. Son lactonas adecuadas p.ej. caprolactona, butirolactona y sus homólogos.

Sin embargo conforme a la invención es esencial que se utilicen uno o varios componentes poliol que contengan grupos amida en la preparación de los poliuretanos conforme a la invención. Los polioles que contienen grupos amida adecuados son accesibles p.ej. por reacción de poliaminas con lactonas. Son poliaminas preferidas diaminas alifáticas como etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, 2-metil-1,5-diaminopentano (Dytec[®] A. DuPont/Bad Homburg), 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (isoforondiamina), piperazina, 1,4-diaminociclohexano o los isómeros del bis-(4-aminociclohexil)-metano y sus mezclas así como Laromin[®] C260 (4,4'-diamino-3,3'-dimetil-ciclohexilmetano, BASF AG, DE). Son lactonas adecuadas todas las lactonas disponibles a escala industrial, en especial la ϵ -caprolactona.

Preferiblemente los poliuretanos conforme a la invención contienen productos de reacción de compuestos seleccionados del grupo de 1,6-hexametilendiamina, 2-metil-1,5-diaminopentano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (isoforondiamina), los isómeros del bis-(4-aminociclohexil)-metano y sus mezclas con ϵ -caprolactona. Habitualmente se añade a este respecto por grupo amino de la amina al menos una molécula, preferiblemente de 1 a 5, con especial preferencia una, de ϵ -caprolactona.

Los productos de reacción descritos en último lugar de diaminas con ϵ -caprolactona pueden utilizarse directamente sin reacción adicional como componente estructural A1).

En otra forma de realización preferida se utilizan los componentes poliol que contienen grupos amida como componentes estructurales en la formación de poliésteres para la preparación del componente A1).

El componente A1) contiene unidades estructurales conforme a la fórmula (I) con un contenido de grupos amida, calculado como $(CO)NH$, de al menos 7,5% en peso, preferiblemente de al menos 9% en peso. Los polioles A1) que contienen grupos amida tienen un peso molecular numérico M_n medio de 314 a 5000 Da, preferiblemente de 398 a 2000 y con especial preferencia de 398 a 1250.

5 Los poliésteres que pueden utilizarse como componente A2) presentan un peso molecular numérico M_n medio de 400 a 6000 Da, preferiblemente de 600 a 3000 Da, con especial preferencia de 1500 a 2200 Da, su índice de hidroxilo asciende a 20 a 400, preferiblemente a 50 a 200 y con especial preferencia a 80 a 160 mg de KOH/g y presentan una funcionalidad OH de 1,5 a 3,5, preferiblemente de 1,8 a 2,7 y con especial preferencia de 1,95 a 2,5.

10 Son ejemplos bien adecuados los policondensados conocidos de por sí de di- así como dado el caso polioles y ácidos di- así como dado el caso policarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas como los ya mencionados en A1).

15 Como componentes poliol se consideran también homo o copolímeros de lactonas, que preferiblemente se obtienen por adición de lactonas o mezclas de lactonas, como \square -butirolactona, \square -capriolactona y/o metil- \square -caprolactona a moléculas iniciadoras di- y/o polifuncionales, como p.ej. los alcoholes polihidroxílicos de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componentes estructurales para poliésteres.

20 Como componente A2) se consideran además policarbonatos que presentan grupos hidroxilo, que p.ej. pueden obtenerse por reacción de derivados de ácido carbónico, p.ej. carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o dietilo o fosgeno con polioles, preferiblemente dioles. Como tales dioles se consideran p.ej. butanodiol(1,4) y hexanodiol(1,6) pero también dioles modificados con lactona. Son especialmente preferidos como componente A2) poliésteres con un índice de hidroxilo de 20 a 172 mg de KOH/g, con especial preferencia de 28 a 112 mg de KOH/g y una funcionalidad media de 1,6 a 3, preferiblemente de 1,9 a 2,3 y con especial preferencia de 1,95 a 2.

25 Los polioles A3) de bajo peso molecular utilizados para la síntesis de las resinas de poliuretano provocan por regla general una saponificación y/o una ramificación de la cadena polimérica y poseen en general un peso molecular numérico medio de 62 a 400 Da, preferiblemente de 62 a 200 Da. Pueden contener grupos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Son aquí de mencionar por ejemplo los polioles de bajo peso molecular con hasta 20 átomos de carbono por molécula, como p.ej. etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, hidroxiquinonadihidroxiéter, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano) así como sus mezclas así como trimetilolpropano, glicerina o pentaeritrita. También pueden utilizarse esteroides como p.ej. éster \square -hidroxibutílico de ácido \square -hidroxicaproico, éster \square -hidroxihexílico de ácido \square -hidroxibutírico, éster \square -hidroxietílico de ácido adípico o éster bis(\square -hidroxietílico) de ácido tereftálico.

30 Como componente A4) son adecuados compuestos iónicos o potencialmente iónicos p.ej. ácidos dihidroxicarboxílicos, ácidos diaminocarboxílicos, ácidos dihidroxisulfónicos, ácidos diaminosulfónicos y sus sales, como p.ej. ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiamino-propil- o butilsulfónico, ácido 1,2- ó 1,3-propilendiamino- \square -etilsulfónico, ácido 3,5-diaminibenzoico, el agente de hidrofiliación según el ejemplo 1 del documento EP-A 0 916 647 y sus sales alcalinas y/o de amonio; el aducto de bisulfito sódico a buteno-2-diol-1,4, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y $NaHSO_3$ (p.ej. en el documento DE-A 2 446 440, página 5-9, fórmula I-III) como componentes estructurales hidrófilos. Compuestos A4) iónicos o potencialmente iónicos preferidos son aquellos que cuentan con grupos carboxi y/o carboxilato. Son compuestos IV) iónicos preferidos ácidos dihidroxicarboxílicos, en especial ácidos \square - \square -dimetilolalcanoicos, como ácido 2,2-dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilolpropiónico, ácido 2,2-dimetilolbutírico, ácido 2,2-dimetilolpentanoico o ácido dihidroxisuccínico. Son especialmente preferidos el ácido 2,2-dimetilolpropiónico y el ácido 2,2-dimetilolbutírico.

35 Como componente A5) adecuados los poliisocianatos aromáticos, alifáticos, alifáticos o cicloalifáticos conocidos de por sí para el técnico en la materia con una funcionalidad isocianato de preferiblemente ≥ 2 que pueden presentar también estructuras de iminoxadiazindiona, isocianurato, uretdiona, uretano, alofanato, biuret, urea, oxadiazintriona, oxazolidinona, acilurea y/o carbodiimida. Estos pueden utilizarse solos o en mezclas discretionales entre sí.

40 Son ejemplos de poliisocianatos adecuados hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4 y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianatos isómeros o sus mezclas, 4-isocianatometil-1,8-octandiisocianato y 1,4-ciclohexildiisocianato, 1,4-fenildiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluidendiisocianato, los isómeros del difenilmetandiisocianato (MDI) o derivados basados en los diisocianatos anteriormente mencionados con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/o oxadiazintriona con más de 2 grupos isocianato.

45 Preferiblemente se trata de poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo anteriormente indicado con grupos isocianato unidos exclusivamente alifática y/o cicloalifáticamente. Son especialmente preferidos el hexametildiisocianato, isoforondiisocianato, los isómeros del dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato así como sus mezclas.

55 La preparación de los poliuretanos diluibles con agua conforme a la invención se realiza conforme a

procedimientos básicamente conocidos. Estos pueden prepararse p.ej. preparando primeramente un prepolímero isocianatofuncional de componente A5) y uno o varios compuestos de los componentes A1) a A4) y en un segundo paso de reacción por reacción con uno de los compuestos A1) a A4), preferiblemente A3) y A4), en un medio no acuoso se obtiene un poliuretano OH funcional. Sin embargo, la preparación también puede realizarse formando directamente la resina de poliuretano que contiene grupos OH por reacción de los componentes A1) a A5) en relación molar adecuada en un medio no acuoso, como p.ej. se describe en el documento EP-A 0 427 028, p. 4, l. 54 - p. 5, l. 1.

La reacción de uretanización o la preparación del prepolímero se lleva a cabo normalmente a temperaturas de 30°C a 140°C, según la reactividad del isocianato utilizado. Para la aceleración de la reacción de uretanización pueden utilizarse catalizadores adecuados como los conocidos por el técnico en la materia para la aceleración de la reacción NCO-OH. Son ejemplos aminas terc. como p.ej. trietilamina, compuestos organoestánicos como p.ej. óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o bis(2-etilhexanoato) de estaño u otros compuestos organometálicos.

La reacción de uretanización también puede llevarse a cabo en presencia de disolventes inactivos frente a isocianatos. Para ello se consideran en especial aquellos disolventes que son compatibles con agua, como por ejemplo éteres, cetonas y ésteres así como N-metil- o N-etilpirrolidona. La cantidad de este disolvente no sobrepasa convenientemente el 30% en peso y se encuentra preferiblemente en $\leq 25\%$ en peso, con especial preferencia en $\leq 10\%$ en peso, respectivamente referidas a la suma de resina de poliuretano y disolvente. A este respecto puede añadirse el poliisocianato a la solución de los demás componentes.

Los grupos ácido incorporados en la resina de poliuretano a través del componente A4) pueden neutralizarse al menos parcialmente. Para la neutralización son adecuadas en especial aminas terciarias, p.ej. trialkilaminas con 1 a 12, preferiblemente 1 a 6, átomos de carbono en cada resto alquilo. Son ejemplos de las mismas trimetilamina, trietilamina, metildietilamina, tripropilamina y diisopropilamina. Los restos alquilo pueden portar por ejemplo también grupos hidroxilo, como p.ej. dialquilmonoalcanol-, alquildialcanol- y trialcanolamina. Es ejemplo de esto la dimetiletanolamina, que preferiblemente sirve como agente de neutralización. Como agente de neutralización puede utilizarse dado el caso también bases inorgánicas, como amoniaco o hidróxido de sodio o potasio. El agente de neutralización se utiliza mayoritariamente en la relación molar con los grupos ácido del prepolímero de 0,3:1 a 1,6:1, preferiblemente de 0,5:1 a 1,3:1.

La neutralización de los grupos COOH puede realizarse antes, durante o a continuación de la reacción de uretanización. Preferiblemente el paso de neutralización se lleva a cabo a continuación de la reacción de uretanización, por regla general entre temperatura ambiente y 120°C, preferiblemente de 60 a 100°C. También es posible proporcionar la resina de poliuretano diluible con agua en forma no neutralizada y llevar a cabo la neutralización solo en la preparación del agente de recubrimiento acuoso, p.ej. en la incorporación de los poliuretanos diluibles con agua conforme a la invención en la(s) dispersión(es) de poliuretano esencialmente libre de grupos OH.

Las resinas de poliuretano diluibles con agua conforme a la invención poseen en general un peso molecular numérico M_n medio de 1000 a 30000 Da, preferiblemente de 1500 a 10000 Da, un índice de ácido de 10 a 80, preferiblemente de 15 a 40 y un índice de OH de 15 a 165 mg de KOH/g, preferiblemente de 30 a 125 mg de KOH/g.

Las resinas de poliuretano conforme a la invención pueden utilizarse tanto como dispersiones acuosas como también como soluciones orgánicas diluibles con agua. En el último caso el contenido de materia sólida de los poliuretanos diluibles con agua asciende a 50 a 90% en peso, preferiblemente a 70 a 90% en peso y con especial preferencia a 75 a 90% en peso. El resto que falta hasta el 100% en peso está constituido por disolventes orgánicos del tipo anteriormente mencionado así como los adyuvantes y aditivos dado el caso habituales en las lacas.

Son por consiguiente objeto de la invención soluciones orgánicas que contienen los poliuretanos hidroxifuncionales diluibles con agua conforme a la invención que presentan un contenido de materia sólida de los poliuretanos diluibles con agua de 50 a 90% en peso y el resto que falta hasta el 100% en peso está constituido por disolventes orgánicos así como los adyuvantes y aditivos dado el caso habituales en las lacas.

Si se desean las resinas de poliuretano conforme a la invención como dispersiones acuosas, entonces estas pueden transformarse fácilmente, tras neutralización al menos parcial de los grupos ácido carboxílico con los agentes de neutralización anteriormente mencionados, por adición de o incorporación en agua en dispersiones acuosas estables. Las dispersiones acuosas tienen un contenido de materia sólida de 35 a 70% en peso, preferiblemente de 40 a 65% en peso, con especial preferencia de 50 a 60% en peso.

Son igualmente objeto de la presente invención dispersiones que contienen los poliuretanos hidroxifuncionales diluibles con agua conforme a la invención que presentan un contenido de materia sólida de los poliuretanos diluibles con agua de 35 a 70% en peso y el resto que falta hasta el 100% en peso está constituido por agua, dado el caso disolventes orgánicos así como dado el caso adyuvantes y aditivos habituales en las lacas.

Los poliuretanos diluibles con agua conforme a la invención pueden procesarse para obtener agentes de recubrimiento acuosos. Por consiguiente son igualmente objeto de la presente invención agentes de recubrimiento acuosos que contienen las resinas de poliuretano conforme a la invención así como al menos un reticulante, preferiblemente un reticulante poliisocianato, con especial preferencia un reticulante poliisocianato con grupos isocianato libres.

Son reticulantes adecuados por ejemplo reticulantes poliisocianato, resinas de amida y amina-formaldehído, resinas fenólicas, resinas aldehídicas y cetónicas, como p.ej. resinas de fenol-formaldehído, resoles, resinas de furano, resinas de urea, resinas de ésteres de ácido carbámico, resinas de triazina, resinas de melamina, resinas de benzoguanina, resinas de cianamida o resinas de anilina.

5 Preferiblemente como reticulantes se utilizan poliisocianatos con grupos isocianato libres y/o bloqueados. Son preferidas aquellas resinas reticulantes con grupos isocianato no bloqueados, por ejemplo basadas en isoforondiisocianato, hexametilendiisocianato o bis-(4-isocianatociclohexano)-metano o sus mezclas así como resinas reticulantes modificadas con estructuras de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, carbodiimida, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona de los poliisocianatos anteriormente mencionados.

10 Es especialmente preferida la utilización de poliisocianatos de baja viscosidad del tipo anteriormente indicado, dado el caso modificados hidrófilamente. Una hidrofiliación de los poliisocianatos es posible p.ej. por reacción con cantidades en defecto de polialcoholéteres monohidroxílicos hidrófilos. La preparación de tales poliisocianatos hidrofiliados está descrita por ejemplo en el documento EP-A 0 540 985 (p. 3, l. 55 a p. 4, l. 5). Son también bien adecuados los poliisocianatos que contienen grupos alofanato descritos en el documento EP-A 959 087 (p. 3, l. 39 a 51) que se preparan por reacción de poliisocianatos pobres en monómeros con polialcoholoxietiléteres en condiciones de alofanatización. También son adecuadas las mezclas de poliisocianatos basadas en trisocianatononano dispersables en agua descritas en el documento DE-A 100 078 21 (p. 2, l. 66 a p. 3, l. 5), así como de poliisocianatos hidrofiliados con grupos iónicos (grupos sulfonato, fosfonato) como las que se dan a conocer en el documento DE-A 100 24 624 (p. 3, l. 13 a 33).

20 Estos poliisocianatos presentan a 23°C en general una viscosidad de 200 a 15000 mPas, preferiblemente de 500 a 7500 mPas. En caso necesario, los poliisocianatos pueden utilizarse en mezcla con pequeñas cantidades de disolventes inertes para reducir la viscosidad a un valor dentro del intervalo indicado. También puede utilizarse como componente reticulante trisocianatononano solo o en mezclas.

25 Los agentes de recubrimiento acuosos así obtenidos que contienen los poliuretanos conforme a la invención son adecuados para todos los campos de utilización en los que se usan sistemas de pintado y recubrimiento con elevadas exigencias en la calidad de la superficie y la resistencia de las películas, p.ej. recubrimiento de superficies de material de construcción mineral, barnizado y sellado de madera y materiales derivados de la madera, recubrimiento de superficies metálicas (recubrimiento de metales), recubrimiento y lacado de revestimientos asfálticos o bituminosos, lacado y sellado de diversas superficies de plástico (recubrimiento de plásticos) así como lacas de alto brillo. Sin embargo son especialmente adecuadas para la producción de lacas de efecto de tacto suave que garantizan buena resistencia frente a disolventes y en especial buena resistencia frente a leche solar (ensayo de loción de bronceado solar). Preferiblemente se utilizan tales agentes de recubrimiento en el lacado de plásticos o el lacado de madera, realizándose el endurecimiento habitualmente a temperaturas entre temperatura ambiente y 130°C.

35 Los agentes de recubrimiento acuosos que contienen los poliuretanos diluibles con agua conforme a la invención se utilizan habitualmente en lacas monocapa o en la capa transparente o de cubrición (capa superior) de estructuras multicapa.

40 La elaboración del recubrimiento puede realizarse por los distintos procedimientos de pulverización como por ejemplo pulverización con aire comprimido, directa o electrostática usando instalaciones de pulverización de uno o dado el caso dos componentes. Las lacas y agentes de recubrimiento que contienen las dispersiones aglutinantes conforme a la invención pueden sin embargo aplicarse también por otros métodos, por ejemplo por extensión, rodillos o rasquetas.

Ejemplos

En tanto no se indique otra cosa todos los datos porcentuales se refieren a porcentaje en peso.

Las mediciones de viscosidad se llevaron a cabo con un viscosímetro de placa-cono Para-Physica MRC 51, (Fa. Antón Paar, Stuttgart, Alemania) conforme a la norma DIN 53019 a un gradiente de corte de 40 s⁻¹.

45 La determinación del tamaño medio de partícula se realizó mediante espectroscopia de correlación láser (Zetasizer[®] 1000, Malvern Instruments, Herrenberg, Alemania).

Índice de hidroxilo (I-OH): Unidad mg de KOH/g; método de determinación conforme a la norma DIN 53240.

Índice de ácido (I-A): Unidad mg de KOH/g; método de determinación conforme a la norma DIN ISO 3682.

Materias primas:

50 **Acematt[®] OK 412:** Agente de mateado (Degussa, Frankfurt)

Aquacer[®] 535: Emulsión de cera (Byk Chemie, Wesel)

Bayblend[®] T65: Mezcla de polímeros amorfa, termoplástica basada en policarbonato (PC) y acrilonitrilobutadienoestireno (ABS) (Bayer MaterialScience, Leverkusen)

Bayferrox® 318 M: Pigmento (Lanxess AG, Leverkusen)

Bayhydrol® PR 650: Dispersión acuosa al 50% de resina de poliuretano alifático (BayerMaterialScience, Leverkusen)

5 **Bayhydrol® PT 355:** Dispersión acuosa al 55% de poliesterpoliuretano alifático hidroxifuncional, contenido de OH 1,5% sobre materia sólida (BayerMaterialScience, Leverkusen)

Bayhydur® 3100: Poliisocianato alifático modificado hidrófilamente (Bayer MaterialScience, Leverkusen)

Byk® 348: Humectante (Byk Chemie, Wesel)

Desmophen® C1200: Policarbonato-poliéster alifático lineal, I-OH = 56 (Bayer MaterialScience, Leverkusen)

Desmorapid® SO: Catalizador de uretanización (Bayer MaterialScience, Leverkusen)

10 **Antiespumante DNE:** Antiespumante (K. Obermayer, Bad Berleburg)

PACM® 20: Mezcla de isómeros del bis-(4-aminociclohexil)-metano (Du Pont, Bad Homburg)

Pergopak® M3: Carga-agente de mateado (Martinswerk, Bergheim)

Silitin® Z 86: Carga (Hoffmann & Söhne, Neuburg)

Talkum IT Extra: Carga (Norwegian Talc, Frankfurt)

15 **Tego® Wet KL 245:** Humectante (al 50% en agua, Tego Chemie, Essen)

Ejemplo 1: Diol que contiene grupos amida

20 En un recipiente de reacción de 5 l con agitador, camisa calentadora, termómetro, columna de destilación y entrada de nitrógeno se introdujeron 460 g de \square -caprolactona y bajo una corriente de nitrógeno de 10 - 12 l/h se calentó a 140°C. A continuación se añadieron gota a gota 420 g de PACM® 20 de modo que la temperatura no superase 160°C. Se siguió agitando a 140°C durante 4 horas. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se obtuvo el diamidadiol como resina transparente viscosa.

Contenido de grupos amida (referido a CONH): 19,6% en peso

Ejemplo 2: Diol que contiene grupos amida

25 En un recipiente de reacción de 5 l con agitador, camisa calentadora, termómetro, columna de destilación y entrada de nitrógeno se introdujeron 460 g de \square -caprolactona y bajo una corriente de nitrógeno de 10 - 12 l/h se calentó a 140°C. A continuación se añadieron gota a gota 340 g de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (isoforondiamina) de modo que la temperatura no superase 160°C. Se siguió agitando a 140°C durante 4 horas. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se obtuvo el diamidadiol como resina transparente viscosa.

Contenido de grupos amida (referido a CONH): 21,5% en peso

Ejemplo 3: Poliesterdiol que contiene grupos amida

35 En un recipiente de reacción de 5 l con agitador, camisa calentadora, termómetro, columna de destilación y entrada de nitrógeno se introdujeron 970 g de \square -caprolactona y 893 g de PACM® 20 y bajo una corriente de nitrógeno de 10 - 12 l/h se fundieron a 120°C. A continuación se conectó el agitador y la temperatura se elevó en el transcurso de 2 horas a 140°C. La mezcla se dejó agitando durante 6 horas a 140°C. A continuación se añadieron 252 g de anhídrido del ácido ftálico, 994 g de ácido adípico, 1034 g de hexanodiol(1,6) y 133 g de neopentilglicol y en el transcurso de 8 horas se calentó a 220°C. La mezcla de reacción se mantuvo a 220°C hasta que el índice de ácido (I-A) cayó por debajo de 3. Resultó una resina de poliéster transparente altamente viscosa con un I-A de 2,7 y un I-OH de 176.

Contenido de grupos amida (referido a CONH): 9,1% en peso

Ejemplo 4: Poliesterdiol que contiene grupos amida

40 En un recipiente de reacción de 5 l con agitador, camisa calentadora, termómetro, columna de destilación y entrada de nitrógeno se introdujeron 1797 g de \square -caprolactona y 1656 g de PACM® 20 y bajo una corriente de nitrógeno de 10 - 12 l/h se fundieron a 120°C. A continuación se conectó el agitador y la temperatura se elevó en el transcurso de 2 horas a 140°C. La mezcla se dejó agitando durante 6 horas a 140°C. A continuación se añadieron 156 g de anhídrido del ácido ftálico, 614 g de ácido adípico, 366 g de hexanodiol(1,6) y 82 g de neopentilglicol y en el transcurso de 8 horas se calentó a 220°C. La mezcla de reacción se mantuvo a 220°C hasta que el índice de ácido (I-A) cayó por debajo de 3. Resultó una resina de poliéster transparente altamente viscosa con un I-A de 2,5 y un I-OH de 165.

Contenido de grupos amida (referido a CONH): 15,0% en peso

Ejemplo 5: Poliuretano conforme a la invención

En un recipiente de reacción de 5 l con dispositivo refrigerador, calefactor y agitador se dispusieron bajo atmósfera de nitrógeno 570 g de Desmophen® C1200, 585 g de poliéster que contenía grupos amida conforme al Ejemplo 3, 60 g de ácido dimetilolpropiónico y 45 g de trimetilolpropano, se calentaron a 130°C y se homogeneizaron durante 30 minutos. A continuación se enfrió a 80°C y se añadieron con fuerte agitación 1,1 g de Desmorapid® SO y 240 g de hexametildiisocianato. Aprovechando la exotermia de la reacción la mezcla se calentó a 140°C. Se mantuvo a esta temperatura hasta que ya no se detectaron grupos isocianato.

A continuación el poliuretano así obtenido se enfrió a 90°C - 100°C, se añadieron 19 g de dimetiletanolamina y se dispersaron con 1230 g de agua a temperatura ambiente. La dispersión resultante tenía un contenido de sólidos de 55% en peso y referido a resina sólida un I-OH de 53 y un I-A de 18,1.

Contenido de grupos amida (referido a CONH): 3,5% en peso

Ejemplo 6: Poliuretano conforme a la invención

En un recipiente de reacción de 5 l con dispositivo refrigerador, calefactor y agitador se dispusieron en una atmósfera de nitrógeno 1084 g de poliéster que contenía grupos amida conforme al Ejemplo 3, 60 g de ácido dimetilolpropiónico y 45 g de trimetilolpropano, se calentaron a 130°C y se homogeneizaron durante 30 minutos. A continuación se enfrió a 80°C y se añadieron con fuerte agitación 1,1 g de Desmorapid® SO y 310 g de hexametildiisocianato. Aprovechando la exotermia de la reacción la mezcla se calentó a 140°C. Se mantuvo a esta temperatura hasta que ya no se detectaron grupos isocianato.

A continuación el poliuretano así obtenido se enfrió a 90°C - 100°C, se añadieron 19 g de dimetiletanolamina y se dispersaron con 1045 g de agua a temperatura ambiente. La dispersión resultante tenía un contenido de sólidos de 59% en peso y referido a resina sólida un I-OH de 50 y un I-A de 18,8.

Contenido de grupos amida (referido a CONH): 6,8% en peso

Ejemplo 7: Poliuretano conforme a la invención

En un recipiente de reacción de 5 l con dispositivo refrigerador, calefactor y agitador se dispusieron en una atmósfera de nitrógeno 570 g de Desmophen® C1200, 585 g de poliéster que contenía grupos amida conforme al Ejemplo 4, 60 g de ácido dimetilolpropiónico y 45 g de trimetilolpropano, se calentaron a 130°C y se homogeneizaron durante 30 minutos. A continuación se enfrió a 80°C y se añadieron con fuerte agitación 1,1 g de Desmorapid® SO y 240 g de hexametildiisocianato. Aprovechando la exotermia de la reacción la mezcla se calentó a 140°C. Se mantuvo a esta temperatura hasta que ya no se detectaron grupos isocianato.

A continuación el poliuretano así obtenido se enfrió a 90°C - 100°C, se añadieron 19 g de dimetiletanolamina y se dispersaron con 1160 g de agua a temperatura ambiente. La dispersión resultante tenía un contenido de sólidos de 55% en peso y referido a resina sólida un I-OH de 46 y un I-A de 18,1.

Contenido de grupos amida (referido a CONH): 5,9% en peso

Ejemplo 8: Poliuretano conforme a la invención

En un recipiente de reacción de 5 l con dispositivo refrigerador, calefactor y agitador se dispusieron bajo atmósfera de nitrógeno 570 g de Desmophen® C1200, 585 g de diol que contenía grupos amida conforme al Ejemplo 1, 60 g de ácido dimetilolpropiónico y 45 g de trimetilolpropano, se calentaron a 130°C y se homogeneizaron durante 30 minutos. A continuación se enfrió a 80°C y se añadieron con fuerte agitación 1,1 g de Desmorapid® y 240 g de hexametildiisocianato. Aprovechando la exotermia de la reacción la mezcla se calentó a 140°C.

Se mantuvo a esta temperatura hasta que ya no se detectaron grupos isocianato. A continuación el poliuretano así obtenido se enfrió a 90°C - 100°C, se añadieron 19 g de dimetiletanolamina y se dispersaron con 1160 g de agua a temperatura ambiente. La dispersión resultante tenía un contenido de sólidos de 54% en peso y referido a resina sólida un I-OH de 72,5 y un I-A de 18,1.

Contenido de grupos amida (referido a CONH): 7,6% en peso

Ejemplo de aplicación

Composición de formulación de laca de tacto suave de 2C

Ejemplo	9	10	11	12
Ejemplo 5	62,3	-	-	-

Ejemplo 6	Componente 1	-	68,1	-	-
Ejemplo 7		-	-	65,8	-
Bayhidrol® PT 355		-	-	-	72,7
Bayhidrol® PR 650	Componente 2	80,0	80,0	80,0	80,0
Antiespumante DNE 01	Aditivos	0,6	0,6	0,6	0,5
Tego® Wet KL 245, al 50% en agua		0,9	0,9	0,9	0,9
Byk® 348		1,4	1,4	1,4	1,4
Aquacer® 535		4,0	4,0	4,0	4,0
Sillitin® Z 86		14,0	13,9	13,9	13,9
Talkum IT extra		11,2	11,1	11,1	11,1
Bayferrox® 318		37,3	37,1	37,1	36,9
Acematt® OK 412		7,5	7,4	7,4	7,4
Agua desmineralizada		40,0	57,1	49,3	40,0
Bayhydur® 3100, al 75% en MPA		Componente 3	17,7	17,0	17,0

Molido de la laca de tacto suave:

5 Para la preparación de la laca se molieron en un molino de perlas los aglutinantes conforme a la Tabla 1 (componentes 1 y 2) con los aditivos conforme a la tabla 1 y agua desmineralizada conforme a los datos cuantitativos según la tabla 1 dando un producto molido acuoso. Tras 16 horas de tiempo de espera se incorporó a temperatura ambiente a esta laca madre mediante un disolventor una solución al 75% del reticulante poliisocianato Bayhydur® 3100 en acetato de metoxipropilo (componente 3, cantidades conforme a la Tabla 1).

10 La laca así obtenida se aplicó por pulverización sobre una superficie plana (grosor de capa seca 40 μm - 50 μm) y tras 10 minutos de tiempo de ventilación con una humedad relativa del aire del 55%, a continuación se secó durante 30 minutos a 80°C y luego durante 16 horas a 60°C.

Se obtuvo una película de laca mate, uniforme, con un marcado efecto de tacto suave, que pudo describirse como absolutamente lisa.

Determinación de la resistencia a disolventes

15 Para la determinación de las resistencias a disolventes las lacas de tacto suave conforme a la Tabla 1 anterior se aplicaron sobre vidrio y se secaron como se ha descrito. Para la comprobación se puso sobre la laca un tapón de algodón impregnado con disolvente. Con disolventes de bajo punto de ebullición además el tapón de algodón se cubrió con un vidrio de reloj. La valoración se realizó tras 1 minuto de tiempo de acción. A continuación, el tapón de algodón se retiró y el disolvente restante se secó con un paño de celulosa. La superficie de prueba se examinó inmediatamente después visualmente y por arañado con la uña (para la evaluación véase más adelante).

Ejemplo		EtAc	MPA	Xileno	EtOH	GS	H ₂ O
9	Ejemplo 5	2	0	0	1	1	0
10	Ejemplo 6	3	1	1	1	1	0
11	Ejemplo 7	3	1	1	0	1	0
12	Bayhidrol® PT 355	4	3	3	2	2	2

EtAc = Acetato de etilo, MPA = Acetato de metoxipropilo,
EtOH = Metanol, GB = gasolina súper

Evaluación

- 0 invariable, ningún daño
- 1 rastros de variación (el anillo de hinchamiento es muy débil, solo puede apreciarse por reflejos a la luz, no se puede comprobar reblandecimiento alguno con la uña)
- 5 2 ligeramente modificada (el anillo de hinchamiento es apreciable a la luz, rastros de arañazos de la uña apreciables)
- 3 claramente modificada (el anillo de hinchamiento cerrado es claramente apreciable, rastros de arañazos apreciables, reblandecimiento comprobable con la uña)
- 10 4 fuertemente modificada (el anillo de hinchamiento cerrado está fuertemente marcado, puede arañarse hasta el sustrato con la uña, pegajosa)
- 5 destruida (superficie de la laca desprendida/destruida)

Las lacas conforme a los Ejemplos 9 a 11, que contienen las resinas de poliuretano que contienen grupos amida, se caracterizan por una resistencia a disolventes substancialmente mejores que el patrón (Ejemplo 12).

Determinación de la resistencia a crema

15 Para la determinación de la resistencia a disolventes las lacas de tacto suave conforme a la Tabla 1 se aplicaron sobre placas de ensayo Bayblend[®] T65 y se secaron como se describe.

20 Sendos aprox. 1 ml de los medios de ensayo (Coppertone Waterbabies SPF30 resistente al agua, fabricante: Schering-Plough HealthCare Products Inc.; Delial Plus Vitamin SF30 resistente al agua, fabricante: L'Oréal Deutschland GmbH, 40474 Düsseldorf; Kamill Classic Hand & Nagel Creme, fabricante: Burnus GmbH, 40474 Düsseldorf) se aplicaron en un anillo metálico de 2 cm de diámetro sobre la laca de tacto suave. Tras 1 hora de tiempo de acción a 80°C se secó la crema con un tapón de algodón y se evaluó visualmente la imagen de los daños conforme a la escala de más adelante.

Valoración:

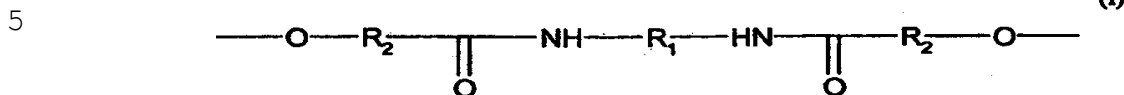
Ejemplo		Coppertone Waterbabies SPF30 resistente al agua	Delial Plus Vitamin SF30 resistente al agua	Kamill Classic Hand & Nagel Creme
9	Ejemplo 5	3	3	3
10	Ejemplo 6	3	3	3
11	Ejemplo 7	3	3	3
12	Bayhidrol [®] PT 355	4	4	4

25 **Evaluación:**

1 - Ninguna variación 2 - Daño temporal 3 - Mancha / Pérdida de brillo / Cambio de color 4 - Reblandecimiento 5 - Ampolla / Desprendimiento del sustrato 6 – Disuelta

REIVINDICACIONES

1. Poliuretanos hidroxifuncionales diluibles con agua que contienen unidades estructurales conforme a la fórmula (I)



en la que

R₁ es un resto alifático o cicloalifático con 2 a 18 átomos de carbono y

10 R₂ un resto alifático con 3 a 5 átomos de carbono, presentando los poliuretanos hidroxifuncionales diluibles con agua un contenido de grupos amida, calculado como (CO)NH, de 2,0 a 20% en peso.

2. Poliuretanos hidroxifuncionales diluibles con agua conforme a la reivindicación 1, caracterizados porque los poliuretanos como componentes estructurales contienen

A1) 25 - 80% en peso de al menos un poliol que contiene grupos amida de peso molecular Mn de 314 a 5000 Da,

15 A2) 0 - 60% en peso de al menos un poliol seleccionado del grupo de los poliésteres, policarbonatos o poliéteres de peso molecular numérico Mn medio de 400 a 6000 Da,

A3) 0 - 20% en peso de al menos un poliol de bajo peso molecular con al menos dos grupos hidroxilo de peso molecular de 62 a 400 Da,

20 A4) 2 - 10% en peso de al menos un compuesto que presenta al menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato y al menos un grupo capaz de formar aniones y

A5) 5 - 50% en peso de poliisocianatos,

dando por resultado la suma de los componentes A1) a A5) el 100%.

25 3. Poliuretanos hidroxifuncionales diluibles con agua conforme a la reivindicación 1, caracterizados porque el componente A1) contiene productos de reacción de compuestos seleccionados del grupo de 1,6-hexametilendiamina, 2-metil-1,5-diaminopentano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (isoforondiamina), los isómeros del bis-(4-aminociclohexil)-metano y sus mezclas con ϵ -caprolactona.

4. Poliuretanos hidroxifuncionales diluibles con agua conforme a la reivindicación 1, caracterizados porque el componente A1) es un poliéster que contiene grupos amida.

30 5. Poliuretanos hidroxifuncionales diluibles con agua conforme a la reivindicación 1, caracterizados porque el componente A1) contiene unidades estructurales de fórmula (I) con un contenido de grupos amida, calculado como (CO)NH, de al menos 7,5% en peso.

35 6. Soluciones orgánicas que contienen poliuretanos hidroxifuncionales diluibles con agua conforme a la reivindicación 1, caracterizadas porque estas presentan un contenido de materia sólida de los poliuretanos diluibles con agua de 50 a 90% en peso y el resto que falta hasta el 100% en peso está constituido por disolventes orgánicos así como los adyuvantes y aditivos dado el caso habituales en las lacas.

7. Dispersiones que contienen poliuretanos hidroxifuncionales diluibles con agua conforme a la reivindicación 1, caracterizadas porque estas presentan un contenido de materia sólida de los poliuretanos diluibles con agua de 35 a 70% en peso y el resto que falta hasta el 100% en peso está constituido por agua, dado el caso disolventes orgánicos así como dado el caso adyuvantes y aditivos habituales en las lacas.

40 8. Agentes de recubrimiento acuosos que contengan dispersiones conforme a la reivindicación 7 así como al menos un reticulante.

9. Agentes de recubrimiento acuosos conforme a la reivindicación 8, caracterizados porque el reticulante es un poliisocianato.

45 10. Agentes de recubrimiento acuosos conforme a la reivindicación 9, caracterizados porque el poliisocianato está presente en forma no bloqueada.

11. Uso de los poliuretanos hidroxifuncionales diluibles con agua conforme a la reivindicación 1 para el lacado de sustratos de plástico o madera.

12. Uso de los poliuretanos hidroxifuncionales diluibles con agua conforme a la reivindicación 1 para la fabricación de lacas de tacto suave.

13. Estructura multicapa con una capa transparente o de cubrición que contenga poliuretanos hidroxifuncionales diluibles con agua conforme a la reivindicación 1 como capa superior.