



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 915**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04724996 .6**

96 Fecha de presentación : **01.04.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1608693**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.12.2005**

54 Título: **Resinas acuosas de poliuretano estabilizadas de manera electroestérica, procedimiento para su obtención y su empleo.**

30 Prioridad: **03.04.2003 DE 103 15 175**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.05.2011

73 Titular/es: **CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GmbH**
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE

72 Inventor/es: **Steidl, Norbert;**
Maier, Alois;
Wolfertstetter, Franz;
Huber, Christian y
Raspl, Sascha

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Resinas acuosas de poliuretano estabilizadas de manera electroestérica, procedimiento para su obtención y su empleo.

- 5 La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de poliuretano, que están estabilizadas de manera electroestérica, a un procedimiento para llevar a cabo su obtención así como a su empleo para efectuar la modificación y la bonificación de, entre otros, agentes aglutinantes minerales.

10 La clase de los agentes aglutinantes de los poliuretanos acuosos o bien basados en agua es conocida desde hace más de 40 años. El perfil de propiedades de los poliuretanos basados en agua ha sido mejorado de forma continua en los decenios pasados, lo cual está documentado de una manera completamente impresionante por medio de una pluralidad de patentes y de publicaciones relativas a este campo temático. Con respecto a la química y a la tecnología de los poliuretanos, que están basados en agua, se hacen referencia a las publicaciones de los autores D. Dieterich, K. Uhlig en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition 1999 Electronic Release. Wiley-VCH; D. Dieterich en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie. tomo E20, H. Bartl, J. Falbe (editores), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987, páginas 1641 y siguientes; D. Dieterich, Prog. Org. Coat. 9 (1981) 281-330; J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp, Journal of Coated Fabrics 16 (1986) 39-79; R. Arnoldus, Surf. Coat. 3 (Waterborne Coat.) (1990), 179-98.

20 Se conocen desde hace algún tiempo poliuretanos autoemulsionantes, que están exentos de emulsionantes. Estos poliuretanos contienen centros hidrófilos, que son incorporados por vía química, que garantizan una capacidad de autoemulsión de la cadena principal del poliuretano que, en otro caso, es hidrófuga. En principio se distingue entre dos tipos diferentes de centros hidrófilos, enlazados de manera covalente. Estos centros pueden ser, por un lado, grupos iónicos, tales como, por ejemplo, los grupos de tipo carboxilato o los grupos de tipo sulfonato (estabilización electrostática) pero, por otro lado, también pueden ser grupos no iónicos hidrófilos, tales como los óxidos de polietileno (estabilización estérica).

25 Las dispersiones de poliuretano tienen, de conformidad con el tipo del centro hidrófilo, diversas propiedades características. Las dispersiones de poliuretano, que están estabilizadas de forma iónica, son las que tienen la estabilidad más amplia frente al aumento de la temperatura puesto que a solubilidad de los grupos salinos, que están contenidos, es prácticamente independiente de la temperatura. Por el contrario, las dispersiones de poliuretano, que están estabilizadas de forma no iónica, se coagulan como consecuencia de que la solubilidad en agua de las cadenas laterales de óxido de polietileno se vuelve vez menor cuando se calientan ya a temperaturas de 30 60°C aproximadamente.

En contra de lo que ocurre en el caso de las dispersiones de poliuretano, que están estabilizadas de forma iónica, estas tienen una estabilidad extraordinaria frente a los electrolitos y todavía son estables, incluso después de su congelación y su descongelación.

35 Desde luego, los centros hidrófilos incorporados reducen considerablemente, como es natural, la estabilidad frente al agua de las películas secadas de las dispersiones de poliuretano.

40 Sin embargo, se sabe que puede mantenerse el número total de los centros hidrófilos de una manera esencialmente menor que lo que sería posible en el caso en que sea empleado de manera exclusiva de uno de los dos, por medio de una incorporación combinada de grupos hidrófilos iónicos y de grupos hidrófilos no iónicos laterales, no iónicos, sin que quede perjudicada una buena aptitud a la dispersión.

En este caso, los grupos hidrófilos iónicos y no iónicos actúan además de manera sinérgica es decir, que la dispersión de poliuretano, que está estabilizada de este modo, es estable de manera simultánea frente a la congelación y frente al calentamiento y, por otra parte, tiene además una estabilidad frente a los electrolitos.

45 En la publicación US 3 905 929 B1 se describen poliuretanos estabilizados de forma puramente no iónica, dispersables en agua, con cadenas laterales de óxido de polialquileño. Las cadenas laterales de óxido de polialquileño son incorporadas en la cadena principal del poliuretano a través de un componente diol. Este se prepara a partir de un poliéter, iniciado en un monoalcohol, que está constituido preponderantemente por unidades de óxido de etileno y, en caso dado, por unidades de óxido de butileno, de óxido de estireno o de óxido de propileno, por medio de la reacción con un exceso comprendido entre 3 y 10 veces de un diisocianato y, a continuación, reacción con dietanolamina o con compuestos comparables. El diisocianato en exceso es eliminado por una destilación, como paso previo a la última etapa de la reacción, con objeto de reprimir la formación de bisuretano. En este caso, debe ser impedida la formación de bisuretano únicamente por medio del diisocianato en exceso. Desde luego, en este caso, no es empleado un catalizador con objeto de aumentar la selectividad de la adición de un grupo

de tipo hidroxilo sobre el correspondiente grupo de tipo isocianato reactivo. De conformidad con la publicación US 3 920 598 B1 se divulga un procedimiento, según el cual se enlaza de manera covalente la cadena de óxido de polietileno sobre la molécula de diisocianato a través de un enlace alofanato o biuret.

Se conocen por la publicación DE 25 51 094 A1 poliuretanos exentos de emulsionantes, dispersables en agua, con cadenas de óxido de polialquileno-poliéter extremas o laterales (grupos hidrófilos no iónicos) en combinación con centros hidrófilos iónicos, siendo los centros iónicos iones de amonio cuaternario, de carboxilato o de sulfonato, que están enlazados con contraiones adecuados, formadores de sales. La incorporación combinada permite que el número total de grupos hidrófilos pueda ser mantenido de una manera esencialmente menor que lo que sería posible cuando fuesen utilizados de manera exclusiva grupos iónicos o bien grupos no iónicos. En este caso, las unidades laterales de poliéter, que están constituidas esencialmente a partir de unidades de óxido de etileno pero que, de igual modo, pueden contener óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno o politetrahidrofurano, son incorporadas en el prepolímero a través de un componente diol o bien a través de un componente diisocianato.

De conformidad con la publicación DE 26 51 505 C2 se describen sistemas de poliuretano, dispersables en agua, catiónicos, en combinación con cadenas extremas o laterales de óxido de polialquileno-poliéter, que son incorporadas en el prepolímero, de igual modo, a través de un componente diol o bien a través de un componente diisocianato.

En ambas patentes se define la efectividad de los grupos hidrófilos, de manera exclusiva, por medio de su número, pero no por medio de su distribución en el prepolímero. Se conocen por la publicación DE 23 14 512 A1 o bien por la publicación DE 23 14 513 A1, poliuretanos acuosos, que están exentos de emulsionantes, que están estabilizados de exclusivamente de forma no iónica por medio de cadenas laterales de óxido de polietileno, que son incorporadas en el prepolímero a través de un componente diol o bien a través de un componente diisocianato.

En la publicación DE 27 30 514 A1 se divulgan soluciones acuosas de ionómeros de poliuretano, que son estables frente a los electrolitos. La incorporación de los segmentos de poliéter hidrófilos en el interior de la cadena de poliuretano, lateral o extrema, provoca una protección frente a los electrolitos con ocasión de elevadas cargas iónicas. Las estabilidades frente al agua de las películas endurecidas de estos sistemas de poliuretano no son especialmente buenas, como consecuencia de que la proporción de los grupos hidrófilos es relativamente elevada.

De conformidad con la publicación DE 26 59 617 C2 se divulga un procedimiento para llevar a cabo la obtención de dispersiones acuosas de poliuretano iónicas, que contiene electrolitos solubles en agua, que son estables a la temperatura ambiente, con cadenas de óxido de etileno extremas o laterales que, de ese modo, son ciertamente menos sensibles a la congelación y son estables frente a los aditivos que contienen electrolitos tales como, por ejemplo, los pigmentos y los materiales de carga pero que, sin embargo, presentan una elevada sensibilidad frente al calor como consecuencia del electrolito disuelto.

En la publicación DE 28 16 815 A1 se ha presentado una mejora del procedimiento, que ha sido descrito en la publicación DE 25 51 094 A1. En ese caso se describen poliuretanos, que son dispersables o que son solubles en agua, con componentes estructurales hidrófilos extremos o laterales, que presentan tanto grupo sulfonato así como, también, unidades de óxido de etileno, que están dispuestas en el interior de una cadena de poliéter. En todas las patentes o bien solicitudes de patente publicadas, no examinadas, que han sido citadas más arriba, han sido incorporados en la cadena de poliuretano los dos agrupamientos hidrófilos (iónicos y no iónicos) forma separada ente sí.

Por último se describen, de conformidad con la publicación DE 38 31 169 A1 o bien DE 38 31 170 A1, poliuretanos no iónicos, que son solubles o que son dispersables en agua, con cadenas laterales de óxido de polietileno en combinación con grupos de tipo ácidos libres, no neutralizados, o con grupos de tipo amino terciarios libres, no neutralizados, lo cual conduciría a una mayor estabilidad al almacenamiento.

Como aplicaciones potenciales de los sistemas de poliuretano acuosos, que están descritos en las patentes o bien en las solicitudes de patentes publicadas, no examinadas, que han sido citadas más arriba, se han citado, por regla general, los agentes aglutinantes para recubrimientos delgados o bien para impregnaciones de diversos materiales tales como por ejemplo los artículos textiles, la madera, el cuero, el metal, la cerámica, etcétera.

Sin embargo, la cantidad necesaria de componentes iónicos y no iónicos hidrófilos, que son incorporados, es en todos los casos relativamente elevada, cuando deban ser obtenidos sistemas acuosos estables lo cual, conlleva de manera obligatoria, un empeoramiento de la estabilidad frente al agua y, así mismo, tiene efectos negativos sobre todo el perfil de propiedades del sistema de poliuretano. Esto se debe a la distribución irregular de las cadenas laterales de óxido de polialquileno hidrófilas a lo largo de la cadena principal del poliuretano, en función del procedimiento de obtención, lo cual conduce a mayores necesidades totales de centros hidrófilos.

De igual modo, tampoco son aceptables las propiedades de transformación en estos sistemas de poliuretano, en los cuales no se ha ajustado de manera óptima la relación entre la estabilización iónica y la estabilización no iónica, de manera especial en los sistemas con gentes aglutinantes minerales tales como, por ejemplo, las masas de nivelación, que están basadas en cemento.

- 5 Por lo tanto, la presente invención tenía como tarea desarrollar dispersiones acuosas de poliuretano, modificadas de forma aniónica, estabilizadas de forma electroestérica, con una relación óptima entre los agrupamientos hidrófilos iónico y no iónicos así como con una distribución más homogénea a lo largo de la cadena principal del poliuretano, con objeto de llevar a cabo la modificación y la bonificación de, en primer lugar, los agentes aglutinantes minerales, cuyas dispersiones no presentasen los inconvenientes del estado de la técnica si no que tuviesen propiedades materiales y de aplicación mejoradas y que, al mismo tiempo, pudiesen ser preparadas teniéndose en consideración los aspectos ecológicos, económicos y fisiológicos.

Esta tarea se resolvió, de conformidad con la invención, por medio de la puesta a disposición de resinas acuosas de poliuretano, modificadas de forma aniónica, estabilizadas de forma electroestérica, que pueden ser obtenidas por medio de

- 15 a) la preparación de un macromonomero hidrófilo y exento de disolventes (A)(ii) con una distribución monomodal de los pesos moleculares, en el que
- a₁) se hacen reaccionar entre 50 y 100 partes en peso de un alquilpolialquilenglicol y/o de un arilpolialquilenglicol, hidrófilo, (A)(i) con un grupo de tipo hidroxilo primario y/o secundario, que es reactivo frente a los grupos de tipo isocianato y con un peso molecular comprendido entre 250 y 5.000 Daltons con 1 hasta 100 partes en peso de un poliisocianato (B)(i), que está constituido por, al menos, un diisocianato, un poliisocianato, un derivado de poliisocianato o por homólogos del poliisocianato con dos o más grupos de tipo isocianato alifáticos o aromáticos, con una reactividad idéntica o diferente, en caso dado en presencia de un catalizador así como
- 20 a₂) se hace reaccionar el producto, que procede de la etapa a₁), completamente con 0,5 hasta 200 partes en peso de un compuesto (C) con dos o con varios grupos de tipo amino y/o grupos de tipo hidroxilo primarios o secundarios, que son reactivos frente a los grupos de tipo isocianato, y con un peso molecular comprendido entre 50 y 500 Daltons así como
- 25 b) la obtención de la dispersión de poliuretano, haciéndose reaccionar
- b₁) entre 2 y 50 partes en peso del macromonomero (A)(ii) hidrófilo y exento de disolventes, con una distribución monomodal de los pesos moleculares con dos o con varios grupos de tipo hidroxilo, que son reactivos frente a los grupos de tipo isocianato y con un peso molecular comprendido entre 500 y 5.500 Daltons, con 25 hasta 250 partes en peso de un componente poliisocianato (B)(ii), que está constituido por, al menos, un poliisocianato, un derivado de poliisocianato o por homólogos de poliisocianato, con dos o con varios grupos de tipo isocianato (ciclo)alifáticos o aromáticos, en caso dado con aporte de 0 hasta 50 partes en peso de un componente disolvente (C) y, en caso dado, en presencia de un catalizador,
- 30 b₂) se hace reaccionar el producto de adición previo de poliuretano, que procede de la etapa b₁), con la composición formada por 50 hasta 100 partes en peso de un poliol polímero (A)(iii) con dos o con varios grupos de tipo hidroxilo, que son reactivos frente a los grupos de tipo isocianato, y con un peso molecular comprendido entre 500 y 5.000 Daltons
- 35 y, en caso dado
- con 0,5 hasta 10 partes en peso de un componente poliol (A)(vi), de bajo peso molecular, con 2 o con varios grupos de tipo hidroxilo y con un peso molecular comprendido entre 50 y 499 Daltons, en caso dado en presencia de un catalizador,
- 40 b₃) se hace reaccionar el producto de adición previo de poliuretano, que procede de la etapa b₂), con 2 hasta 20 partes en peso de un componente poliol (A)(v), de bajo peso molecular, y modificado de manera aniónica, con uno, con dos o con varios grupos de tipo hidroxilo, que son reactivos frente a los grupos de tipo isocianato, y con uno o con varios grupos inertes de ácido carboxílico y/o de ácido sulfónico, que pueden ser transformados de forma parcial o total con ayuda de bases en grupos carboxilato o bien en grupos sulfonato o que se presentan ya en forma de grupos carboxilato y/o de grupos sulfonato, y con un peso molecular comprendido entre 100 y 1.000 Daltons, en caso dado en presencia de un catalizador,
- 45
- 50

- 5 b₄) se combina el prepolímero del poliuretano, que precede de la etapa b₃), antes o durante la dispersión en agua, para llevar a cabo la neutralización parcial o completa de los grupos ácido, con 2 hasta 20 partes en peso de un componente de neutralización (E),
- 5 b₅) el prepolímero de poliuretano, en caso dado neutralizado (en parte), que procede de la etapa b₄), se dispersa en 50 hasta 1.500 partes en peso de agua, que contienen en caso dado, además desde 0 hasta 100 partes en peso de un componente de formulación (F) y, por último
- 10 b₆) se hace reaccionar la dispersión de prepolímero de poliuretano neutralizada (en parte), que procede de la etapa b₅), con 3 hasta 60 partes en peso de un componente para la prolongación de las cadenas (G) así como a continuación, o de manera simultánea, con 0 hasta 30 partes en peso de un componente para la detención de las cadenas (H).

15 Se ha observado concretamente, de manera sorprendente, que por medio de la obtención y del empleo de un macromonomero (A)(ii) hidrófilo y exento de disolventes, con una distribución monomodal de los pesos moleculares, de conformidad con las etapas de la reacción a₁) hasta a₂), en combinación con un procedimiento de obtención, que comprende tres etapas, para el prepolímero de poliuretano de conformidad con las etapas de la reacción b₁) hasta b₃), se presentan para las dispersiones de poliuretano, que están estabilizadas de forma electroestérica, las ventajas siguientes:

- ausencia de productos secundarios con ocasión de la obtención del macromonomero (A)(ii) en función de la composición especial del alquilpolialquilenglicol y/o del arilpolialquilenglicol (A)(i), que son selectivamente hidrófilos frente a los poliisocianato s,
- 20 - compatibilidad entre el estabilizante no iónico (macromonomero (A)(ii)) y la cadena principal del poliuretano ya en el ámbito de la síntesis del prepolímero de poliuretano,
- una disposición / distribución óptima del estabilizante no iónico (macromonomero (A)(ii)) en el polímero de poliuretano por medio del procedimiento de obtención, que comprende tres etapas, para el prepolímero de poliuretano,
- 25 - necesidades totales de estabilizante muy pequeñas (aniónico + no iónico) y una hidrofilia comparativamente muy pequeña,
- ausencia de coagulación a pH comprendido entre 1 y 14,
- dispersión real: elevados contenidos en materia sólida con baja viscosidad en función de las necesidades de estabilizante muy bajas (aniónico + no iónico) (véase el estado de la técnica: soluciones: elevadas viscosidades con elevados contenidos en materia sólida en función de las necesidades muy elevadas de estabilizante),
- 30 - acceso a agentes aglutinantes completamente exentos de compuestos orgánicos volátiles VOC,
- elevada estabilidad al almacenamiento durante un periodo de tiempo prolongado (véase el estado de la técnica: desestabilización lenta debida a los productos secundarios en los estabilizantes no iónicos),
- 35 - resistencia frente a la hidrólisis y flexibilidad frente a la temperatura en comparación con los agentes aglutinantes a base de acrilato, para aplicaciones similares,
- el perfil de propiedades, las propiedades materiales y el comportamiento a la transformación son influenciados de manera positiva por medio de la estructura polímera de nuevo tipo, frente a la del estado de la técnica.
- 40 La dispersión de poliuretano estabilizada de forma electroestérica, de conformidad con la invención, está definida por medio de su procedimiento de obtención, que comprende varias etapas. En la etapa a) de la reacción se prepara, en primer lugar, un macromonomero (A)(ii), hidrófilo y exento de disolventes, con una distribución monomodal de los pesos moleculares, que se hace reaccionar a continuación en la etapa b) de la reacción
- 45 ulteriormente para dar una dispersión de poliuretano estabilizada de forma electroestérica, pobre en disolventes o exenta de disolventes.

Para llevar a cabo la realización de este procedimiento se hacen reaccionar, con aplicación de las técnicas, que son usuales de la química de los poliuretanos, en la etapa a₁) de la reacción desde 50 hasta 100 partes en peso de un alquilpolialquilenglicol y/o de un arilpolialquilenglicol (A)(i), hidrófilo, con un grupo de tipo hidroxilo primario y/o

secundario y/o terciario, reactivo frente a los grupos de tipo isocianato, con un peso molecular comprendido entre 250 y 5.000 Daltons, con 1 hasta 100 partes en peso de un poliisocianato (B)(i), que está constituido por, al menos, un diisocianato, un poliisocianato, un derivado de poliisocianato o por homólogos del poliisocianato con dos o con varios grupos de tipo isocianato (ciclo)alifáticos o aromáticos, con una reactividad idéntica o diferente, en caso dado en presencia de un catalizador, en ausencia de disolventes, eligiéndose las condiciones de la reacción y las selectividades de los componentes (A)(i) y (B)(i) de tal manera, que únicamente reaccione con el componente (A)(i) un grupo de tipo isocianato del componente (B)(i). De manera preferente, la obtención del producto de adición previo de poliuretano, de conformidad con la etapa a₁) de la reacción, se lleva a cabo de tal manera, que el componente (A)(i) sea aportado o bien sea dosificado al componente (B)(i) en el transcurso de un periodo de tiempo comprendido entre algunos minutos y algunas horas inclusive o, de manera alternativa de tal modo, que el componente (B)(i) sea aportado o bien sea dosificado al componente (A)(i) en el transcurso de un periodo de tiempo comprendido entre algunos minutos y algunas horas inclusive.

En la etapa a₂) de la reacción subsiguiente se hace reaccionar el producto de adición previo unitario, que procede de la etapa a₁), completamente con 0,5 hasta 200 partes en peso de un compuesto (C) con dos o con varios grupos amino y/o grupos de tipo hidroxilo primarios y/o secundarios, que son reactivos frente a los grupos de tipo isocianato y con un peso molecular comprendido entre 50 y 500 Daltons, en ausencia de disolventes, eligiéndose las condiciones de la reacción y las selectividades del componente (C) de tal manera, que únicamente reaccione un grupo reactivo del componente (C) con el / con los grupo(s) isocianato libre(s) del producto de adición previo. El componente (A)(ii) presenta una distribución monomodal de los pesos moleculares como consecuencia de la ausencia de productos secundarios no deseados, que podrían formarse por medio de la adición de dos o de varias moléculas de (A)(i) sobre una molécula de (B)(i) en la etapa a₁) y, por lo tanto, por medio de la adición de dos o de varias moléculas (C) sobre una molécula de (B)(i) en la etapa a₂).

Esto pudo ser demostrado de manera explícita por medio de ensayos MALDI-TOF. Por lo tanto, en contra de lo que ocurre en el caso del estado de la técnica, que ya ha sido citado, no se presentan, junto al macromonomero (A)(ii) deseado, ningún producto secundario en forma de emulsionantes y de reticulantes externos, que conducirían a un claro empeoramiento de la calidad del producto de la dispersión de poliuretano resultante. Los primeros no son incorporados en el polímero de poliuretano y, por este motivo, no reducen la estabilidad de la dispersión, los segundos conducen a una reticulación excesiva en el polímero de poliuretano y, por este motivo, reducen así mismo la estabilidad de la dispersión. Puesto que se presentan siempre ambos productos secundarios, sus efectos quedan reforzados mutuamente. En función de este hecho, los productos, que son preparados de conformidad con el estado de la técnica, son adecuados solo condicionalmente para las aplicaciones en la química de la construcción. Puesto que la formación de los productos secundarios depende, en gran medida, de la conducción del procedimiento, tiene que ponerse en cuestión también la posibilidad de reproducción en el caso de los sistemas, que son conocidos en la literatura.

La realización de las etapas a₁) y a₂) de la reacción es relativamente poco crítica, en lo que respecta a las condiciones de la reacción. La carga de la reacción es agitada, bajo atmósfera de un gas inerte, entre 10 y 30°C, de manera preferente entre 15 y 25°C, con aprovechamiento de la exotermia de la reacción de poliadición, hasta que se alcance el contenido en NCO calculado o bien teórico. Los tiempos necesarios para llevar a cabo la reacción están situados en el intervalo comprendido entre algunos minutos y algunas horas y están influenciados de manera determinante por los parámetros de la reacción, tales como la reactividad de los componentes, la estequiometría de los componentes y la temperatura.

La relación equivalente de NCO/OH en la etapa a₁) se ajusta a un valor comprendido entre 1,9 y 2,1 y la relación equivalente de NCO/OH+NH en la etapa a₂) se ajusta a un valor comprendido entre 0,95 y 1,05.

En la etapa b₁) de la reacción, subsiguiente, se hacen reaccionar entre 2 y 50 partes en peso del macromonomero (A)(ii) hidrófilo y exento de disolventes, con una distribución monomodal de los pesos moleculares, con dos o con varios grupos de tipo hidroxilo, que son reactivos frente a los grupos de tipo isocianato, y con un peso molecular comprendido entre 500 y 5.500 Daltons, con 25 hasta 250 partes en peso de un componente poliisocianato (B)(ii), que está constituido por, al menos, un poliisocianato, un derivado de poliisocianato o por homólogos del poliisocianato con dos o con varios grupos de tipo isocianato (ciclo)alifáticos o aromáticos, en caso dado con aporte de 0 hasta 50 partes en peso de un componente disolvente (D) y, en caso dado, en presencia de un catalizador. De manera preferente, la obtención del producto de adición previo de poliuretano, de conformidad con la etapa b₁) de la reacción, se lleva a cabo de tal manera, que el componente (A)(ii) sea aportado o bien dosificado al componente (B)(ii) en el transcurso de un periodo de tiempo comprendido entre algunos minutos y algunas horas inclusive o, de manera alternativa, de tal manera que el componente (B)(ii) sea aportado o bien es dosificado al componente (A)(ii) en el transcurso de un periodo de tiempo comprendido entre algunos minutos y algunas horas inclusive. En la etapa b₂) de la reacción, subsiguiente, se hace reaccionar el producto de adición previo de poliuretano, que procede de la etapa b₁), con 50 hasta 100 partes en peso de un poliol (A)(iii) polímero con dos o con varios grupos de tipo hidroxilo, que son reactivos frente a los grupos de tipo isocianato, y con un peso molecular comprendido entre 500 y 5.000 Daltons y, en caso dado, con 0,5 hasta 10 partes en peso de un componente poliol (A)(iv) de bajo peso molecular con 2 o con varios grupos de tipo hidroxilo y con un peso molecular comprendido entre 50 y 499 Daltons,

en caso dado en presencia de un catalizador. A continuación se hace reaccionar en la etapa b₃) de la reacción el producto de adición previo de poliuretano, que procede de la etapa b₂), con 2 hasta 20 partes en peso de un componente poliol (A)(v), de bajo peso molecular, y modificado de manera aniónica con uno, con dos o con varios grupos de tipo hidroxilo, que son reactivos frente a los grupos de tipo isocianato, y con uno o con varios grupo(s) inerte(s) de ácido carboxílico y/o de ácido sulfónico, que pueden ser transformados con ayuda de bases, de manera parcial o de manera total, en grupos carboxilato o bien en grupos sulfonato, o que se presentan ya en forma de grupos carboxilato y/o de grupos sulfonato, y con un peso molecular comprendido entre 100 y 1.000 Daltons, en caso dado en presencia de un catalizador. El producto de adición previo de poliuretano, que es empleado en las etapas b₂) o bien b₃) de la reacción, que procede de las etapas b₁) o bien b₂) de la reacción, pueden presentar todavía, en caso dado, grupos de tipo hidroxilo libres, cuando se lleve a cabo una conducción correspondiente del procedimiento o bien el caso de una conversión incompleta, además de los grupos de tipo isocianato y/o de los monómeros de poliisocianato.

La conducción de las etapas b₁), b₂) y b₃) de la reacción es relativamente poco crítica en lo que se refiere a las condiciones de la reacción. La carga de la reacción es agitada en las etapas b₁), b₂) y b₃) de la reacción bajo atmósfera de un gas inerte entre 60 y 120°C, de manera preferente entre 80 y 100°C con aprovechamiento de la exotermia de la reacción de poliadición, hasta que se alcance el contenido en NCO calculado o bien teórico. Los tiempos necesarios para llevar a cabo la reacción se encuentran en el intervalo de algunas horas y están influenciados de manera determinante por los parámetros de la reacción, tales como la reactividad de los componentes, la estequiometría de los componentes y la temperatura.

La relación equivalente de NCO/OH de los componentes (A)(i), (A)(ii), (A)(iii), (A)(iv), (A)(V) y (B)(ii) en la etapa b) se ajusta a un valor comprendido entre 1,25 y 2,5, de manera preferente comprendido entre 1,4 y 2,0.

La reacción de los componentes (A), (B) y (C) en las etapas a₁), b₁) y b₃) puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador usual para las reacciones de poliadición sobre los poliisocianato s. En caso necesario se lleva a cabo el aporte de este catalizador en cantidades comprendidas entre un 0,01 y un 1% en peso, referido a los componentes (A) y (B). Los catalizadores usuales para las reacciones de poliadición sobre poliisocianato s son, por ejemplo, el óxido de dibutilestaño, el dilaurato de dibutilestaño (DBTL), la trietilamina, el octoato de estaño (II), el 1,4-diaza-biciclo[2,2,2]-octano (DABCO), el 1,4-diaza-biciclo[3,2,0]-5-noneno (DBN), el 1,5-diaza-biciclo[5,4,0]-7-undeceno (DBU).

El componente (A)(i) está constituido por un alquilpolialquilenglicol y/o por un arilpolialquilenglicol, hidrófilo, con un grupo de tipo hidroxilo primario y/o secundario, reactivo frente a los grupos de tipo isocianato, y con un peso molecular comprendido entre 250 y 5.000 Daltons. A título de alquilpolialquilenglicoles y/o de arilpolialquilenglicoles hidrófilos, adecuados, pueden ser empleados los copolímeros y/o los copolímeros estadísticos y/o los copolímeros bloque, estables frente a la saponificación, constituidos por un 90 hasta un 10% en peso de óxido de etileno y por un 10 hasta un 90% en peso de otros óxidos de alquilenos con 4 hasta 30 átomos de carbono por óxido de alquilenos, con un grupo de tipo hidroxilo primario y/o secundario y/o terciario, de manera preferente el alquil-poli-(óxido de etileno-co/ran-óxido de alquilenos) y/o el alquil-poli-(óxido de etileno-bloque-óxido de alquilenos) y/o el propil-poli-(óxido de etileno-co/ran-óxido de alquilenos) sulfonato de sodio y/o el propil-poli-(óxido de etileno-bloque-óxido de alquilenos) sulfonato de sodio, monofuncionales, con un grupo de tipo hidroxilo secundario o terciario, constituidos por un 90 hasta un 10% en peso de óxido de etileno y por un 10 hasta un 90% en peso de otro óxido de alquilenos. A título de óxidos de alquilenos son preferentes el óxido de propileno, el óxido de butileno, el óxido de dodecilo, el óxido de isoamilo, el oxetano, los oxetanos substituidos, el óxido de α -pineno, el óxido de estireno, el tetrahidrofurano u otros óxidos de alquilenos alifáticos o aromáticos, con 4 hasta 30 átomos de carbono por óxido de alquilenos, o las mezclas de los mismos.

El componente (A)(iii) está constituido por un poliol polímero con dos o con varios grupos de tipo hidroxilo, que son reactivos frente a los poliisocianato s, y con un peso molecular medio (promedio en número) comprendido entre 500 y 5.000 Daltons. A título de polioles polímeros adecuados pueden ser empleados los polialquilenglicoles lineales o bien difuncionales, los poliésteres alifáticos o aromáticos, las policaprolactonas, los policarbonatos, los α,ω -polimetacrilatodiolos, los α,ω -dihidroxialquilpolidimetilsiloxanos, los macromonómeros hidroxifuncionales, los polímeros telechélidos hidroxifuncionales, las resinas epóxido hidroxifuncionales o mezclas adecuadas de los mismos. De manera preferente son empleados los polialquilenglicoles. Los polialquilenglicoles adecuados son, por ejemplo, los polipropilenglicoles, los politetrametilenglicoles o bien los politetrahidrofuranos, los copolímeros bloque modificados de manera hidrófuga, que están constituidos por copolímeros bloque, que son estables frente a la saponificación, con una estructura ABA, BAB o (AB)_n, representando A un segmento polímero con propiedades hidrofugantes y representando B un segmento polímero a base de óxido de polipropileno, con un peso molecular medio (promedio en número) comprendido entre 1.000 y 3.000 Daltons. A título de segmento polímero A son preferentes el óxido de polibutileno, el óxido de polidodecilo, el óxido de poliisoamilo, el polioxetano, los polioxetanos substituidos, el óxido de poli- α -pineno, el óxido de poliestireno, el óxido de politetrametileno, otros polioxialquilenos alifáticos o aromáticos, con 4 hasta 30 átomos de carbono por óxido de alquilenos, los α,ω -polimetacrilatodiolos, los α,ω -dihidroxialquilpolidimetilsiloxanos, los macromonómeros, los polímeros telechélidos o las mezclas de los mismos.

El componente (A)(iv) está constituido por un poliol de bajo peso molecular con dos o con varios grupos de tipo hidroxilo, que son reactivos frente a los poliisocianatos y con un peso molecular medio comprendido entre 50 y 499 Daltons. A título de polioles de bajo peso molecular adecuados pueden ser empleados, por ejemplo, el 1,2-etanodiol o bien el etilenglicol, el 1,2-propanodiol o bien el 1,2-propilenglicol, el 1,3-propanodiol o bien el 1,3-propilenglicol, el 1,4-butanodiol o bien el 1,4-butilenglicol, el 1,6-hexanodiol o bien el 1,6-hexametilenglicol, el 2-metil-1,3-propanodiol, el 2,2-dimetil-1,3-propanodiol o bien el neopentilglicol, el 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano o bien el ciclohexanodimetanol, el 1,2,3-propanotriol o bien el glicerol, el 2-hidroximetil-2-metil-1,3-propanol o bien el trimetiletano, el 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol o bien el trimetilolpropano, el 2,2-bis-(hidroximetil)-1,3-propanodiol o bien la pentaeritritol.

El componente (A)(v) está constituido por un poliol de bajo peso molecular y que puede ser modificado de manera aniónica con uno, con dos o con varios grupos de tipo hidroxilo, que son reactivos frente a los grupos de tipo isocianato y con uno o con varios grupo(s) inerte(s) de ácido carboxílico y/o de ácido sulfónico, que pueden ser transformados con la ayuda de bases, de forma parcial o completa, en grupos carboxilato o bien en grupos sulfonato o que se presentan ya en forma de grupos carboxilato y/o de grupos sulfonato, y con un peso molecular comprendido entre 100 y 1.000 Daltons. A título de polioles de bajo peso molecular y que pueden ser modificados de manera aniónica pueden ser empleados, por ejemplo, el ácido 2-hidroximetil-3-hidroxipropanoico o bien el ácido dimetilolacético, el ácido 2-hidroximetil-2-metil-3-hidroxipropanoico o bien el ácido dimetilolpropiónico, el ácido 2-hidroximetil-2-etil-3-hidroxipropanoico o bien el ácido dimetilolbutírico, el ácido 2-hidroximetil-2-propil-3-hidroxipropanoico o bien el ácido dimetilolvaleriánico, el ácido cítrico, el ácido tartárico, el ácido [tris-(hidroximetil)-metil]-3-aminopropanosulfónico (TAPS, firma Raschig GmbH), bloques estructurantes (Building Blocks) a base de 1,3-propanosulfona (firma Raschig GmbH) y/o la sal de sodio del ácido 3-mercaptopropanosulfónico (MPS, firma Raschig GmbH). Estos Building Blocks pueden presentar, en caso dado, también grupos amino en lugar de los grupos de tipo hidroxilo. De manera preferente son empleados los ácidos bishidroxialcanocarboxílicos con un peso molecular comprendido entre 100 y 200 Daltons y, de manera especial, es empleado el ácido 2-hidroximetil-2-metil-3-hidroxipropanoico o bien el ácido dimetilolpropiónico (nombre comercial DMPA® de la firma Trimet Technical Products, Inc.).

Los componentes (B)(i) y (B)(ii) están constituidos por, al menos, un poliisocianato, un derivado de poliisocianato o por homólogos del poliisocianato con dos o con varios grupos de tipo isocianato alifáticos o aromáticos. De manera especial, son adecuados los poliisocianatos, que son suficientemente conocidos en la química de los poliuretanos, o las combinaciones de los mismos. A título de poliisocianatos alifáticos adecuados pueden ser empleados, por ejemplo, el 1,6-diisocianato hexano (HDI), el 1-isocianato -5-isocianato metil-3,3,5-trimetil-ciclohexano o bien el isoforonadiisocianato (IPDI), el bis-(4-isocianato ciclo-hexil)-metano (H_{12} MDI), el 1,3-bis-(1-isocianato-1-metil-etil)-benceno (m-TMXDI) o bien las mezclas industriales de los isómeros de los poliisocianatos aromáticos individuales. A título de poliisocianatos aromáticos adecuados pueden ser empleados, por ejemplo, el 2,4-diisocianato tolueno o bien el toluenodiisocianato (TDI), el bis-(4-isocianato fenil)-metano (MDI) y, en caso dado, sus homólogos superiores (el MDI polimérico) o bien las mezclas industriales de los isómeros de los poliisocianatos aromáticos individuales. Por otra parte, son básicamente adecuados también los denominados "poliisocianatos para pinturas" a base de bis-(4-isocianatociclohexil)-metano (H_{12} MDI), el 1,6-diisocianato hexano (HDI), el 1-isocianato -5-isocianato metil-3,3,5-trimetilciclohexano (IPDI). El concepto de "poliisocianatos para pinturas" caracteriza a los derivados de estos diisocianatos, que presentan grupos alofanatos, biuret, carbodiimida, isocianurato, uretodiona, uretano, en los cuales el contenido residual en diisocianatos monómeros se ha reducido a un mínimo, de conformidad con el estado de la técnica. De la misma manera, pueden ser empleados también poliisocianatos modificados, que pueden ser obtenidos por ejemplo por medio de la modificación hidrófila de los "poliisocianatos para pinturas" a base de 1,6-diisocianato hexano (HDI). El caso del componente (B)(i), debe darse preferencia a los poliisocianatos alifáticos sobre los poliisocianatos aromáticos. Por otra parte son preferentes los poliisocianatos con grupos de tipo isocianato con reactividades distintas. En el caso del componente (B)(ii) debe darse preferencia al 2,4-toluenodiisocianato, a las mezclas de los isómeros del 2,4-toluenodiisocianato y del 2,6-toluenodiisocianato o a las mezclas de los isómeros del isoforonadiisocianato.

De manera preferente son empleados los poliisocianatos con grupos de tipo isocianato con reactividades distintas, con objeto de obtener distribuciones estrechas de los pesos moleculares con una menor polidispersidad. Por lo tanto, son preferentes los prepolímeros de poliuretano con estructura lineal, que están compuestos por componentes poliol y por componentes poliisocianato difuncionales.

De conformidad con una forma preferente de realización es empleado a título de componente (A)(i) un polialquilenglicol monofuncional y, a título de componente (B)(i), es empleado un poliisocianato, al menos difuncional.

El componente (C) está constituido por un compuesto con dos o con varios grupos amino y/o grupos de tipo hidroxilo primarios y/o secundarios, que son reactivos frente a los grupos de tipo isocianato, y con un peso molecular comprendido entre 50 y 500 Daltons. A título de compuestos adecuados pueden ser empleados, por ejemplo, la etanolamina, la dietanolamina, la etilendiamina, la dietilentriamina, el N-(2-aminoetil)-2-aminoetanol y el trimetilolpropano. La dietanolamina es empleada de manera preferente.

Con objeto de reducir la viscosidad del prepolímero de poliuretano o para mejorar la coalescencia de la dispersión de poliuretano pueden ser aportados disolventes orgánicos durante o después de la obtención de conformidad con la etapa b) de la reacción. De manera preferente la dispersión de poliuretano contiene menos de un 10% en peso de disolventes orgánicos. De conformidad con una forma especialmente preferente de realización, la dispersión de poliuretano se presenta en una forma exenta de disolventes.

El componente disolvente (D) está constituido por un disolvente orgánico inerte frente a los poliisocianatos y, de manera preferente, total o parcialmente miscible con el agua, que permanezca en la dispersión de poliuretano después de la obtención o que sea eliminado de manera total o parcial de nuevo por medio de una destilación. A título de disolventes adecuados pueden ser empleados, por ejemplo, los disolventes orgánicos de elevado punto de ebullición e hidrófilos tales como la N-metilpirrolidona, el dietilenglicoldimetiléter, el dipropilenglicoldimetiléter (Progyde DMM® de la firma DOW), los disolventes de bajo punto de ebullición tales como la acetona, la butanona o mezclas arbitrarias de los mismos. De manera preferente se empleará un disolvente de elevado punto de ebullición e hidrófilo tal como la N-metilpirrolidona, que permanece en la dispersión después de la obtención y que puede actuar como agente auxiliar de la coalescencia.

La viscosidad de los prepolímeros de poliuretano es relativamente baja y depende en gran medida de la estructura de los componentes polioli y de los componentes poliisocianatos, que son empleados. En la mayoría de los casos no se requiere un aporte de disolventes con objeto de disminuir la viscosidad o con objeto de mejorar las propiedades de dispersión de los prepolímeros de poliuretano. La estructura especial de los prepolímeros posibilita la obtención de productos con contenidos extraordinariamente elevados en materia sólida. Por otra parte, se requieren únicamente densidades de carga muy pequeñas para llevar a cabo la estabilización de las correspondientes expresiones de poliuretano, como consecuencia de la distribución homogénea de los grupos carboxilato o bien de los grupos sulfonato a través del polímero de poliuretano.

El polímero de poliuretano, que procede de la etapa b₃) de la reacción se hace reaccionar en la etapa b₄) de la reacción, subsiguiente, antes o durante la dispersión en 50 hasta 1.500 partes en peso de agua, con 2 hasta 20 partes en peso de un componente de neutralización (E) para llevar a cabo la neutralización parcial o completa de los grupos de tipo ácido carboxílico y/o de ácido sulfónico (neutralización directa o indirecta). En el caso de una neutralización directa, se incorpora en el prepolímero de poliuretano el componente de neutralización (E) ya antes de la dispersión en agua, el caso de una neutralización indirecta, se dispone inicialmente el componente de neutralización (E) antes de la dispersión en agua. En caso necesario, puede ser empleada, también, una combinación constituida por una neutralización directa y por una neutralización indirecta.

La etapa b₄) de la reacción se lleva a cabo, de manera preferente, a una temperatura comprendida entre 40 y 60°C, de manera especial se lleva a cabo a 50°C aproximadamente.

El componente de neutralización (E) está constituido por una o por varias bases, que sirven para llevar a cabo la neutralización total o parcial de los grupos de tipo ácido carboxílico y/o de ácido sulfónico. En tanto en cuanto el componente (A)(v) esté presente ya en forma de sus sales, podrá desistirse del componente de neutralización (E). A título de bases adecuadas pueden ser empleadas, por ejemplo, las aminas terciarias tales como la N,N-dimetiletanolamina, la N-metildietanolamina, la trietanolamina, la N,N-dimetilisopropanolamina, la N-metildiisopropanolamina, la triisopropilamina, la N-metilmorfolina, la N-etilmorfolina, la trietilamina, el amoníaco o los hidróxidos alcalinos tales como el hidróxido de litio, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio. De manera preferente se emplearán los hidróxidos alcalinos y, de manera especial, se empleará el hidróxido de sodio.

El componente de neutralización (E) es aportado en una cantidad tal, que el grado de neutralización, con relación a los grupos libres de ácido carboxílico y/o de ácido sulfónico del prepolímero de poliuretano, se encuentre entre un 25 y un 100% equivalente, de manera preferente entre un 50 y un 100% equivalente. En el caso de la neutralización se forman grupos carboxilato y/o grupos sulfonato a partir de los grupos de tipo ácido carboxílico y/o de los grupos de tipo ácido sulfónico, que sirven para llevar a cabo la modificación aniónica o bien para llevar a cabo la estabilización de la dispersión de poliuretano.

El prepolímero de poliuretano, en caso dado neutralizado (en parte), que procede de la etapa b₄) de la reacción, es dispersado en la etapa b₅) de la reacción, subsiguiente, en 50 hasta 1.500 partes en peso de agua, que contiene, en caso dado, además desde 0 hasta 100 partes en peso de un componente de formulación (F) (formulación *in situ*).

El componente de formulación (F) está constituido por los agentes desepumantes, los agentes para la eliminación del aire, los aditivos lubricantes y de nivelación, los aditivos que se endurecen por irradiación, los aditivos para la dispersión, los aditivos para la humectación del sustrato, los agentes hidrofugantes, los aditivos para la reología tales como los espesantes de poliuretano, los agentes auxiliares para la coalescencia, los agentes para el mateado, los agentes promotores de la adherencia, los agentes protectores contra la congelación, los agentes antioxidantes, los agentes estabilizantes frente a los UV, los agentes bactericidas, los agentes fungicidas, otros polímeros y/o dispersiones de polímeros así como los materiales de carga, los pigmentos, los agentes para el mateado o las

combinaciones adecuadas de los mismos. En este caso deben ser considerados como inertes los componentes individuales para la formulación.

La etapa b₅) de la reacción se lleva a cabo, de manera preferente, a una temperatura comprendida entre 40 y 60°C, de manera especial se lleva a cabo a 50°C aproximadamente.

5 Con ocasión de la formación de la dispersión se transfiere el prepolímero de poliuretano hasta el medio para la dispersión y, en ese caso, se forma una dispersión de prepolímero de poliuretano. En este caso, el prepolímero de poliuretano neutralizado forma micelas, que presentan en la superficie grupos de tipo carboxilato y/o de sulfonato estabilizantes así como cadenas de óxido de polialquilenos y, en el interior, presentan grupos de tipo isocianatos reactivos. Todos los contraiones catiónicos para los grupos aniónicos de carboxilato y/o de sulfonato están disueltos en el medio de la dispersión. El concepto "formación de la dispersión" o bien "dispersión" indica que pueden estar contenidos también componentes solvatizados y/o suspendidos, además de los componentes dispersados con estructura micelar. Para llevar a cabo la transferencia del prepolímero de poliuretano hasta la fase acuosa puede ser incorporado por agitación o bien el prepolímero de poliuretano en el medio de la dispersión o bien puede ser incorporado por agitación el medio para la dispersión en el prepolímero de poliuretano (procedimiento inverso).

15 La dispersión del prepolímero de poliuretano neutralizada (en parte), que procede de la etapa b₅) de la reacción, se hace reaccionar en la etapa b₆) de la reacción, subsiguiente, con 3 hasta 60 partes en peso de un componente para la prolongación de las cadenas (G) así como, a continuación o de manera simultánea, con 0 hasta 30 partes en peso de un componente para la detención de las cadenas (H).

20 La etapa b₆) de la reacción se lleva a cabo, de manera preferente, a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 30 y 50°C, de manera especial se lleva a cabo a 40°C aproximadamente.

25 El componente para la prolongación de las cadenas (G) está constituido por una poliamina con dos o con varios grupos amino, que son reactivos frente a los poliisocianatos. A título de poliaminas adecuadas pueden ser empleadas, por ejemplo, la dihidrazida del ácido adípico, la etilendiamina, la dietilentriamina, la trietilentetraamina, la tetraetilenpentaamina, la pentaetilenhexaamina, la dipropilentriamina, la hexametildiamina, la hidrazina, la isofoforonadiazina, el N-(2-aminoetil)-2-aminoetanol, las Jeffamine[®] (polioxisialquilenaminas) de la firma Huntsman Corporation, los productos de adición constituidos por las sales del ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-1-sulfónico (AMPS) y por la etilendiamina, los productos de adición formados por las sales del ácido (met)acrílico y por la etilendiamina, los productos de adición formados por la 1,3-propanosulfona y por la etilendiamina o combinaciones arbitrarias de estas poliaminas. De manera preferente, son empleadas las aminas primarias difuncionales y, de manera especial, es empleada la etilendiamina.

35 El componente para la prolongación de las cadenas (G) es aportado en una cantidad tal, que el grado de prolongación de las cadenas, con relación a los grupos de tipo isocianato libres del prepolímero de poliuretano, esté comprendido entre un 50 y un 100% equivalente, de manera presente entre un 70 y un 80% equivalente. El componente para la prolongación de las cadenas (G) puede ser diluido en partes del agua, retiradas previamente, en la relación en peso comprendida entre 1:1 y 1:10, con objeto de reprimir la exotermia adicional, que es provocada por la hidratación de las aminas.

40 El componente para la detención de las cadenas (H) está constituido por una monoamina con un grupo amino, que es reactivo frente a los poliisocianatos. A título de monoaminas adecuadas pueden ser empleadas la etilamina, la dietilamina, la n-propilamina, la di-n-propilamina, la isopropilamina, la diisopropilamina, la n-butilamina, la di-n-butilamina, la etanolamina, la dietanolamina, la isopropanolamina, la diisopropanolamina, la morfolina, la piperidinina, la pirrolidina o combinaciones arbitrarias de estas monoaminas. De manera preferente serán empleadas las aminas primarias monofuncionales y, de manera especial, será empleada la isopropilamina.

45 El componente para la detención de las cadenas (H) es aportado en una cantidad tal, que el grado de detención de las cadenas, con relación a los grupos de tipo isocianato libres del prepolímero de poliuretano, esté comprendido entre 0 y un 50% equivalente, de manera preferente entre un 20 y un 30% equivalente. El componente para la detención de las cadenas (H) puede ser diluido en partes del agua, tomadas brevemente, en la relación en peso comprendida entre 1:1 y 1:10, con objeto de reprimir la exotermia adicional, que es provocada por la hidratación de las aminas.

50 La prolongación de las cadenas y la detención de las cadenas de la dispersión del prepolímero de poliuretano conducen al crecimiento del peso molecular dentro de las micelas y a la formación de una dispersión de poliuretano-poliurea de peso molecular elevado. En este caso, el componente para la prolongación de las cadenas (G) y el componente para la detención de las cadenas (H) reaccionan con los grupos de tipo isocianato reactivos de una manera esencialmente más rápida que el agua.

Después de la etapa b₆) de la reacción se someten a una prolongación de las cadenas completa con agua los grupos de tipo isocianato libres, que eventualmente estén presentes todavía.

- 5 El contenido en grupos de tipo óxido de etileno en el polímero de poliuretano, que está constituido por los componentes (A), (B), (C), (E), (G) y (H), se ajusta a un valor comprendido entre un 0,5 y un 10% en peso, de manera preferente a un valor comprendido entre un 2 y un 5% en peso.

El contenido en materia sólida del polímero de poliuretano, que está constituido por los componentes (A), (B), (C), (E), (G) y (H), se ajusta a un valor comprendido entre un 30 y un 70% en peso, de manera preferente se ajusta a un valor comprendido entre un 50 y un 55% en peso, referido a la cantidad total de la dispersión de poliuretano.

- 10 El contenido en grupos carboxilato y/o sulfonato en el polímero de poliuretano, que está constituido por los componentes (A), (B), (C), (E), (G) y (H) se ajusta a un valor comprendido entre 5 y 25 meq·(100 g)⁻¹, de manera preferente a un valor comprendido entre 10 y 20 meq·(100 g)⁻¹ y el índice de acidez se ajusta a un valor comprendido entre 5 y 30 meq de KOH·g⁻¹, de manera preferente se ajusta a un valor comprendido entre 10 y 25 meq de KOH·g⁻¹.

El tamaño medio de las partículas (AF-FFF) de las micelas de la dispersión de poliuretano está comprendido entre 5 y 500 nm, de manera preferente está comprendido entre 100 y 400 nm.

- 15 El peso molecular medio (promedio en número) de los polímeros de poliuretano, que están constituidos por los componentes (A), (B), (C), (E), (G) y (H), está comprendido entre 25.000 y 500.000 Daltons.

- 20 En una forma de realización especialmente preferente se prepara la dispersión de poliuretano con ayuda del procedimiento con elevada proporción de sólidos con cero compuestos orgánicos volátiles *High Solids Zero VOC Process* (véanse las publicaciones WO 99/50 325 y DE 199 49 971). Este procedimiento representa un método universal para llevar a cabo la obtención de dispersiones de poliuretano fabricadas a medida. Las pequeñas exigencias técnicas del procedimiento, y el hecho de que se eliminan por completo los disolventes orgánicos volátiles y/o no volátiles, posibilita elevados rendimientos espacio / tiempo con bajos costes. Las prestaciones de las dispersiones de poliuretano, de conformidad con la invención, son notables en lo que se refiere a la ausencia de disolventes, al contenido en materia sólida y a las propiedades materiales. Por otra parte, deben ser reseñadas la sencillez y la capacidad de reproducción del procedimiento, así como la estabilidad al almacenamiento de los productos. En función de la estructura segmentada lineal, ideal, de los polímeros de poliuretano resulta una estructura de dominios intermolecular muy marcada y homogénea, que está constituida por segmentos duros y por segmentos blandos. Los segmentos duros están constituidos por elementos estructurales con grupos rígidos de uretano y con grupos rígidos de urea así como por dioles de cadena corta, que ejercen una potente interacción intercatenaria. Los segmentos blandos están constituidos por elementos estructurales flexibles con grupos de tipo carbonato, de tipo éster y de tipo éter, que ejercen una débil interacción intercatenaria. Las dispersiones de poliuretano presentan una estructura segmentada lineal, ideal, como consecuencia de su procedimiento de obtención. En este caso, el concepto de "estructura segmentada lineal, ideal" caracteriza que los polímeros de poliuretano tienen una constitución lineal y que contienen a todos los componentes estructurales en una disposición y en una secuencia más uniformes, que dan como resultado las propiedades materiales especiales de las dispersiones de poliuretano. Pueden hacerse variar la dilatación y la resistencia a la tracción prácticamente de manera arbitraria dentro de amplios límites.

Otro objeto de la presente invención se refiere al empleo de las resinas acuosas de poliuretano, que están estabilizadas de forma electroestérica, en productos químicos para la construcción.

- 40 Las resinas acuosas de poliuretano, que están estabilizadas de manera electroestérica, propuestas de conformidad con la invención, son adecuadas a título de agentes aglutinantes para productos para la construcción, líquidos y pastosos, en forma de

- (a) revoques de resinas sintéticas,
- (b) masas de alquitrán y asfalto, así como

- 45 (c) componentes individuales de sistemas compuestos para el aislamiento térmico, en caso dado con adición de agentes aglutinantes minerales.

De igual modo, las resinas acuosas de poliuretano, que están estabilizadas de manera electroestérica, propuestas de conformidad con la invención, son adecuadas a título de componentes de bonificación de los productos minerales para la construcción en forma de

- 50 (a) dispersiones aditivas para mortero, que están destinadas a pavimentos, para masas de emplaste para suelos y para masas para la nivelación,

- (b) dispersiones aditivas para mortero, destinadas a adhesivos para la construcción, para baldosines y para sistemas aislantes del calor WDVS,
- (c) dispersiones como aditivos para mortero, que están destinadas a las lechadas de sellado de dos componentes 2K,
- 5 (d) dispersiones aditivas para mortero, que están destinadas a sistemas para la reparación del hormigón, así como
- (e) dispersiones de polímeros, a título de aditivos en construcciones de hormigón.

De igual modo, las resinas acuosas de poliuretano, que están estabilizadas de forma electroestérica, propuestas de conformidad con la invención, son adecuadas a título de agentes aglutinantes en formulaciones - que contienen, en caso dado, agentes aglutinantes minerales - destinadas a recubrimientos para suelos de deporte y para recubrimientos para pistas de tenis en forma de

- (a) agentes aglutinantes para capas elásticas, constituidas por granulados de goma o por fibras así como, en caso dado, por materiales de lastre,
- 15 (b) promotores de la adherencia o para capas de base destinadas a formar las capas de base inferiores de recubrimientos para suelos de deporte,
- (c) recubrimientos aplicados por inyección, en caso dado con materiales de carga estructurantes, para ser aplicados sobre capas de base, elásticas o rígidas,
- (d) recubrimientos para la nivelación, destinados a ser aplicados sobre capas de base, elásticas o rígidas,
- (e) masas de emplaste para llevar a cabo la obturación de los poros de las capas de base, elásticas o rígidas,
- 20 (f) pegamentos para llevar a cabo el pegado de capas elásticas, prefabricadas,
- (g) sellados, en caso dado con pigmentos, así como
- (h) pinturas para marcar bordes.

De igual modo, las resinas acuosas de poliuretano, que están estabilizadas de manera electroestérica, propuestas de conformidad con la invención, son adecuadas como agentes aglutinantes en formulaciones - que contienen, en caso dado, agentes aglutinantes minerales - destinadas a sistemas de recubrimiento para llevar a cabo el recubrimiento de grietas en forma de

- (a) capas de base, flotantes o de cobertura así como recubrimientos aplicados por inyección o sellados sobre superficies de construcciones civiles, a las que se les ha aplicado, de manera preferente, una capa de base,
- (b) recubrimientos o pinturas para techos (en caso dado protegidos contra la llama), así como
- 30 (c) sellados (en caso dado protegidos contra la llama) para obras civiles en explotación a cielo abierto o en explotación subterránea.

En el caso de las aplicaciones, que han sido citadas, las resinas acuosas de poliuretano, que están estabilizadas de forma electroestérica, que han sido propuestas de conformidad con la invención, son especialmente adecuadas a títulos de agentes aglutinantes para llevar a cabo la obtención de recubrimientos acuosos, aplicados en capa gruesa, en caso dado basados en cemento.

De igual modo, las resinas acuosas de poliuretano, que están estabilizadas de forma electroestérica, propuestas de conformidad con la invención, pueden ser empleadas a título de de agentes aglutinantes para recubrimientos, para materiales de sellado, para tintas de impresión, para pinturas y barnices, para capas de base, para pegamentos, para membranas destinadas a las superficies de los materiales de construcción minerales tales como, por ejemplo, el hormigón, el yeso, la cerámica, la arcilla, el cemento, así como para las superficies de vidrio, de goma, de madera y de materiales derivados de la madera, de materiales sintéticos, de metal, de papel, de materiales compuestos.

Por otra parte, las resinas acuosas de poliuretano, que están estabilizadas de forma electroestérica, propuestas de conformidad con la invención, son adecuadas a título de agentes aglutinantes para el recubrimiento de cueros

naturales y sintéticos así como para el recubrimiento de papel y de cartonajes y para llevar a cabo la fabricación de cueros sintéticos.

Las resinas acuosas de poliuretano, que están estabilizadas de forma electroestérica, propuestas de conformidad con la invención, pueden ser empleadas en forma de un componente, de dos componentes o de varios componentes, pudiendo contener los otros componentes ingredientes de la formulación y/o endurecedores. En este caso, las resinas de poliuretano, de conformidad con la invención, pueden ser empleadas en combinación con ingredientes de la formulación y, en caso dado, con otros polímeros, en forma de polvos en dispersión, que pueden ser redispersados, o en forma de agentes aglutinantes en cantidades comprendidas entre un 0,5 y un 75% en peso, referido al producto final formulado, listo para su aplicación.

De igual modo, también es posible, en principio, llevar a cabo la combinación, dentro de las formulaciones, de las resinas acuosas de poliuretano, que están estabilizadas de forma electroestérica, de conformidad con la invención, con agentes aglutinantes acuosos o no acuosos y/o llevar a cabo la combinación de formulaciones a base de las resinas de poliuretano, de conformidad con la invención, con formulaciones a base de agentes aglutinantes acuosos o no acuosos. En este caso, el concepto de agente aglutinante acuoso o no acuoso caracteriza a los poliuretanos basados en agua, a las dispersiones de polímeros, a los polvos de polímeros, que pueden ser redispersados, o a los polímeros no acuosos, que contienen disolventes o que están exentos de disolventes y que, en caso dado, son reactivos.

Los ingredientes individuales de la formulación están constituidos por los materiales de carga, los pigmentos, los agentes plastificantes, los materiales fibrosos, los agentes desespumantes, los agentes para la eliminación del aire, los agentes lubricantes y para la nivelación, los aditivos dispersantes, los aditivos para llevar a cabo la humectación del sustrato, los agentes hidrofugantes, los agentes auxiliares para la reología, los agentes promotores de la adherencia, los agentes protectores contra la llama, los agentes protectores contra la congelación, los agentes antioxidante, los agentes estabilizantes frente a los UV y los agentes para la conservación.

Los ingredientes de la formulación pueden ser incorporados durante y/o después de la obtención de las dispersiones de poliuretano. En el caso de una dispersión de poliuretano, que sea formulada *in situ*, se integra la formulación en el procedimiento de obtención del agente aglutinante, es decir que los ingredientes (inertes) de la formación son dispuestos inicialmente ya en su totalidad o en parte en el medio para la dispersión.

La aplicación de las resinas acuosas de poliuretano, que están estabilizadas de forma electroestérica, propuestas de conformidad con la invención, se lleva a cabo con los métodos conocidos, tales como por ejemplo por inundación, por riego, por aplicación a rasqueta, por inyección, por aplicación a brocha, por inversión, por laminación.

Los ejemplos siguientes explican la invención con mayor detalle.

Ejemplos.

Ejemplo A.1

A.1.1 Metil-poli-(óxido de etileno-co/ran-óxido de propileno):

Se aportaron a un reactor 102,2 g (1 mol) de metildiglicol y 7,7 g (0,1 mol) de metanolato de potasio. Después de un barrido cuidadoso con nitrógeno purísimo, se calentó hasta 115°C y se aportó, en el transcurso de 20 minutos, una mezcla constituida por 437 g (9,93 moles) de óxido de etileno y por 173 g (2,98 moles) de óxido de propileno. Al cabo de un tiempo de reacción completa hasta constancia de la presión, se dosificó de nuevo, en el transcurso de 20 minutos, una mezcla constituida por 437 g (9,93 moles) de óxido de etileno y por 173 g (2,98 moles) de óxido de propileno. Una vez realizada la introducción completa de la mezcla de los monómeros, se mantuvo la temperatura a 115°C hasta que una presión constante en el manómetro indicó el final de la reacción completa. A continuación se eliminaron en vacío, a una temperatura comprendida entre 80 y 90°C, los monómeros residuales no convertidos. El producto obtenido se neutralizó con la ayuda de ácido fosfórico y el agua se eliminó por destilación, el fosfato de potasio formado se eliminó por medio de una filtración, junto con un agente auxiliar para la filtración.

El peso molecular, a partir de la determinación del índice de hidroxilo con una funcionalidad supuesta de 1, fue de $M = 1.140$ g/mol.

A.1.2 Síntesis de bloques estructurantes Building Block Synthese ("Dispersing Diol"):

Se dispusieron inicialmente, bajo nitrógeno, en un matraz de cuatro cuellos, equipado con agitador KPG, con refrigerante de reflujo, con termómetro interno y con cobertura de nitrógeno, 0,1 mol de 2,4-toluidiisocianato puro (TDI) (Desmodur T 100, Bayer AG) y se enfrió aproximadamente entre 15 y 20°. En este caso debía ser evitada a toda costa una separación por cristalización del 2,4-toluidiisocianato (TDI). Después de la adición de 2 gotas de

5 dilaurato de dibutilestano (DBTL), a modo de catalizador, se añadió gota a gota, lentamente, bajo refrigeración, en el transcurso de aproximadamente 2 horas, una cantidad equimolar de metil-poli(óxido de etileno-co/ran-óxido de propileno). Una vez concluida la adición gota a gota se continuó agitando la carga durante otras dos horas a la misma temperatura hasta que se alcanzó el valor NCO deseado. El producto de adición previo se añadió a continuación lentamente, gota a gota, bajo refrigeración, a una cantidad equimolar de dietanolamina (DEA). La reacción ha concluido cuando el valor de NCO ha caído a cero.

Ejemplo A.2

10 La obtención se lleva a cabo de manera análoga a la del ejemplo A.1.2. A título de alquilpolialquilenglicol hidrófilo se empleó el propil-poli(óxido de etileno-co/ran-óxido de propileno) sulfonato de sodio (Tego Chemie Service GmbH) con un peso molecular de $M = 1.275 \text{ g/mol}$.

Ejemplo B.1

Dispersión de poliuretano exenta de disolventes, estabilizada de forma electroestérica, a base de PPG 2.000 y de Building Block ("Dispersing Diol") procedente del ejemplo A.1.

15 En primer lugar se agita, bajo cobertura de nitrógeno, en un matraz de cuatro cuellos, equipado con agitador KPG, con refrigerante de reflujo, con termómetro y con cobertura de nitrógeno, una mezcla constituida por 9,02 g de Building Block (procedente del ejemplo A1) y por 41,52 g de isoforonadiisocianato (Vestanat® IPDI, Degussa AG) durante aproximadamente 30 minutos a 45°C, en presencia de 0,1 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL) a título de catalizador. Después de la adición al producto de adición previo de 100,00 g de un polipropilenglicol con un índice de hidroxilo de 56,1 mg de $\text{KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ (Arco Arcol PPG 2.000 de la firma Arco Chemical) y de 0,58 g de 1,4-butanodiol, se

20 continua agitando la mezcla, bajo cobertura de nitrógeno, a una temperatura comprendida entre 80 y 90°C durante 1,5 horas más. A continuación se aportan 4,11 g de ácido dimetilolpropiónico, molido de una forma fina (producto comercial DMPA® de la firma Mallinckrodt) y la mezcla se continua agitando durante 2,5 horas más sin cambio de la temperatura, hasta que se alcance el contenido en NCO calculado (teoría: 5,06% en peso, $\text{NCO/OH} = 2,00$). El desarrollo de la reacción se sigue por vía acidimétrica.

25 Después del enfriamiento hasta 70°C se dispersa el prepolímero a continuación, bajo intensa agitación, en 130,59 g de agua, que había sido combinada previamente con 21,44 g (neutralización 70% equivalente) de solución acuosa de hidróxido de sodio (al 4% en peso) y se continuó agitando aproximadamente durante otros 15 minutos. A continuación se lleva a cabo una prolongación de las cadenas en agua con 18,83 g (70% equivalente) de una solución al 80% en peso de Jeffamin® D-230 (de la firma Huntsman) para llevar a cabo la constitución de la

30 dispersión de poliuretano.

Se obtiene una dispersión de poliuretano estable con las siguientes características:

Aspecto	blanco lechoso
Contenido en materia sólida	52,5% en peso
Densidad de carga	$18,0 \text{ meq} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$
Contenido en EO en el prepolímero	3,5% en peso
pH	6,8
Viscosidad – Brookfield	170 mPa·s (20°C)
Diámetro medio de las partículas	120-160 nm

Ejemplo B.2

Dispersión de poliuretano exenta de disolventes, estabilizada de forma electroestérica, a base de un óxido de polialquilenos hidrofugado (poli-(óxido de propileno)-bloque-poli-(óxido de butileno)-bloque-poli-(óxido de propileno y Building Block) ("Dispersing Diol") procedente del ejemplo A.1.

- 5 La obtención se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo B.1, con la única diferencia de que, en lugar del polipropilenglicol, se empleó un polipropilenglicol hidrofugado con un 42% en peso de un bloque central de óxido de polibutileno y con un índice de hidroxilo de 53,1 mg de KOH·g⁻¹ (firma Tego Chemie Service GmbH).

Aspecto	blanco lechoso
Contenido en materia sólida	52,5% en peso
Densidad de carga	18,2 meq·(100 g) ⁻¹
Contenido en EO en el prepolímero	3,5% en peso
pH	6,8
Viscosidad - Brookfield	175 mPa·s (20°C)
Diámetro medio de las partículas	120-160 nm

Ejemplo B.3.

- 10 **Dispersión de poliuretano exenta de disolventes, estabilizada de forma electroestérica, a base de PPG 2.000 y de Building Block ("Dispersing Diol") procedente del ejemplo A.2.**

- 15 En primer lugar se agita, bajo cobertura de nitrógeno, en un matraz de cuatro cuellos, equipado con agitador KPG, con refrigerante de reflujo, con termómetro y con cobertura de nitrógeno, una mezcla constituida por 10,18 g de Building Block (procedente del ejemplo A.2) y por 37,77 g de isoforonadiisocianato (Vestanat[®] IPDI, Degussa AG), aproximadamente durante 30 minutos a 45°C, en presencia de 0,1 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL) a título de catalizador. Después de la adición al producto de adición previo de 100,00 g de un polipropilenglicol con un índice de hidroxilo de 56,1 mg de KOH·g⁻¹ (Arco Arcol PPG 2.000 de la firma Arco Chemical) y de 0,58 g de 1,4-butanodiol, se agita la mezcla bajo cobertura de nitrógeno a una temperatura comprendida entre 80 y 90°C durante 1,5 horas más.
- 20 A continuación, se aportan 2,98 g de ácido dimetilolpropiónico, molido de una forma fina (producto comercial DMPA[®] de la firma Mallinckrodt) y la mezcla se agita durante otras 2,5 horas sin cambio de temperatura, hasta que se alcance el contenido en NCO calculado (teoría: 4,71% en peso, NCO/OH = 2,00). El desarrollo de la reacción se sigue por vía acidimétrica.

- 25 Después del enfriamiento a 70°C se dispersa el prepolímero a continuación, bajo intensa agitación, en 139,27 g de agua, que había sido combinada previamente con 13,42 g (neutralización al 60% equivalente referido al DMPA) de solución acuosa de hidróxido de sodio (al 4% en peso) y se continuó agitando aproximadamente durante otros 15 minutos.

A continuación se lleva a cabo una prolongación de las cadenas con 7,15 g (70% equivalente) de una solución al 50% en peso de etilendiamina en agua, con objeto de formar la dispersión de poliuretano.

Se obtiene una dispersión estable de poliuretano con las siguientes características:

Aspecto	blanco lechoso
Contenido en materia sólida	50,0% en peso
Densidad de carga	18,4 meq·(100 g) ⁻¹

Aspecto	blanco lechoso
Contenido en EO en el prepolímero	4,1% en peso
pH	6,9
Viscosidad – Brookfield	190 mPa·s (20°C)
Diámetro medio de las partículas	140-180 nm

Ejemplo B.4.

Dispersión de poliuretano exenta de disolventes, estabilizada de forma electroestérica, a base de politetrahidrofurano (PTHF) y de Building Block (“Dispersing Diol”) procedente del ejemplo A.1.

- 5 La obtención se llevó a cabo de manera análoga a la de los ejemplos B.1 y B.2, con la única diferencia de que, en lugar del polipropilenglicol, se emplea un politetrahidrofuranodiol (PTHF) con un índice de hidroxilo de 56,1 mg de KOH·g⁻¹ (BASF AG).

Aspecto	blanco lechoso
Contenido en materia sólida	50,0% en peso
Densidad de carga	17,7 meq·(100 g) ⁻¹
Contenido en EO en el prepolímero	3,5% en peso
pH	6,8
Viscosidad - Brookfield	195 mPa·s (20°C)
Diámetro medio de las partículas	140-180 nm

- 10 Dispersión de poliuretano exenta de disolventes, estabilizada de forma electroestérica, procedente de los ejemplo B.1 hasta B.4 con empleo de los Building Blocks A.1 y A.2 (resumen completo).

La obtención se llevó a cabo de manera análoga a la de los ejemplos B.1 y respectivamente B.3. Pero, sin embargo, se emplearon:

Dispersión de poliuretano exenta de disolventes, estabilizada de forma electroestérica, procedente de los ejemplo B.1 hasta B.4 con empleo de los Building Blocks A.1 y A.2 (resumen completo).

- 15 La obtención se llevó a cabo de manera análoga a la de los ejemplos B.1 y respectivamente B.3. Pero, sin embargo, se emplearon:

Ejemplo	B.1	B.2	B.3	B.4
---------	-----	-----	-----	-----

Ejemplo	B.1	B.2	B.3	B.4
Building Block ("Dispersing Diol")	9,02 g de A.1	8,95 g de A.1	10,18 g de A.2	8,67 g de A.1
Diol polímero (respectivamente 100 g)	PPG 2000	Poli-(óxido de propileno)-bloque-poli-(óxido de butileno)-bloque-poli-(óxido de propileno)	PPG 2000	PTHF 2000
1,4-Butanodiol	0,58 g	0,58 g	0,58 g	-
DMPA®	4,11 g	4,11 g	2,98 g	3,63 g
IPDI	41,52 g	40,31 g	37,77 g	36,96 g
NaOH (al 4% en peso)	21,45 g (neutralización 70%)	21,45 g (neutralización 70 %)	13,42 g (neutralización 60 %)	16,24 g (neutralización 60 %)
EDA (al 50 % en peso)	-	-	7,15 g	7,00 g
Jeffamin D-230 (al 80 % en peso)	18,83 g	18,26 g	-	-
H ₂ O	130,59 g	129,13 g	139,27 g	134,42
NCO (teoría)	5,06 % en peso	4,95 % en peso	4,71 % en peso	4,68 % en peso
Característica	Líquido blanco lechoso			
Contenido en materia sólida [% en peso]	52,5	52,5	50,0	50,0
Contenido de EO en el PP [% en peso]	3,5	3,5	4,1	3,5
Densidad de carga [meq·(100 g) ⁻¹]	18,0	18,2	Total 18,4	17,7

Perfil de propiedades de las dispersiones de poliuretano exentas de disolvente, estabilizadas de forma electroestérica, procedentes de los ejemplo B.1 hasta B.4

Ejemplo	B.1	B.2	B.3	B.4
Resistencia a la tracción σ_M	25,1 MPa	25,8 MPa	24,6 MPa	23,0 Mpa
Dilatación a la resistencia a la tracción ϵ_M	786 %	710 %	698%	701%

Propiedades materiales de conformidad con la norma EN ISO 527.

REIVINDICACIONES

1- Dispersiones acuosas de poliuretano, modificadas de forma aniónica, estabilizadas de forma electroestérica, que pueden ser obtenidas por medio de

- 5 a) la preparación de un macromonomero hidrófilo y exento de disolventes (A)(ii) con una distribución monomodal de los pesos moleculares, en el que
 - 10 a₁) se hacen reaccionar entre 50 y 100 partes en peso de un alquilpolialquilenglicol y/o de un arilpolialquilenglicol, hidrófilo, (A)(i) con un grupo de tipo hidroxilo primario y/o secundario y/o terciario, que es reactivo frente a los grupos de tipo isocianato y con un peso molecular comprendido entre 250 y 5.000 Daltons, con 1 hasta 100 partes en peso de un poliisocianato (B)(i), que está constituido por, al menos, un diisocianato, un poliisocianato, un derivado de poliisocianato o por homólogos del poliisocianato, con dos o varios grupos de tipo isocianato (ciclo)alifáticos o aromáticos, con una reactividad idéntica o diferente, en caso dado en presencia de un catalizador
 - 15 a₂) se hace reaccionar el producto, que procede de la etapa a₁), completamente con 0,5 hasta 200 partes en peso de un compuesto (C) con dos o con varios grupos de tipo amino y/o grupos de tipo hidroxilo, primarios o secundarios, que son reactivos frente a los grupos de tipo isocianato, y con un peso molecular comprendido entre 50 y 500 Daltons, eligiéndose las condiciones de la reacción y la selectividad del componente (C) de tal manera, que únicamente reaccione un grupo reactivo del componente (C) con el / los grupo(s) de tipo isocianato libre(s) del producto de adición previo, así como
 - 20 b) por medio de la obtención de la dispersión de poliuretano, haciéndose reaccionar
 - 25 b₁) entre 2 y 50 partes en peso del macromonomero (A)(ii) hidrófilo y exento de disolventes, con una distribución monomodal de los pesos moleculares, con dos o con varios grupos de tipo hidroxilo, que son reactivos frente a los grupos de tipo isocianato y con un peso molecular comprendido entre 500 y 5.500 Daltons, con 25 hasta 250 partes en peso de un componente poliisocianato (B)(ii), que está constituido por, al menos, un poliisocianato, un derivado de poliisocianato o por homólogos de poliisocianato, con dos o con varios grupos de tipo isocianato, (ciclo)alifáticos o aromáticos, en caso dado con aporte de 0 hasta 50 partes en peso de un componente disolvente (C) y, en caso dado, en presencia de un catalizador,
 - 30 b₂) se hace reaccionar el producto de adición previo de poliuretano, que procede de la etapa b₁), con 50 hasta 100 partes en peso de un poliol polímero (A)(iii) con dos o con varios grupos de tipo hidroxilo, que son reactivos frente a los grupos de tipo isocianato, y con un peso molecular comprendido entre 500 y 5.000 Daltons
 - 35 y, en caso dado
 - con 0,5 hasta 10 partes en peso de un componente poliol (A)(vi), de bajo peso molecular, con 2 o con varios grupos de tipo hidroxilo y con un peso molecular comprendido entre 50 y 499 Daltons, en caso dado en presencia de un catalizador,
 - 40 b₃) se hace reaccionar el producto de adición previo de poliuretano, que procede de la etapa b₂), con 2 hasta 20 partes en peso de un componente poliol (A)(v), de bajo peso molecular, y modificado de manera aniónica, con uno, con dos o con varios grupos de tipo hidroxilo, que son reactivos frente a los grupos de tipo isocianato, y con uno o con varios grupos inertes de ácido carboxílico y/o de ácido sulfónico, que pueden ser transformados de forma parcial o total con ayuda de bases en grupos carboxilato o bien en grupos sulfonato o que se presentan ya en forma de grupos carboxilato y/o de grupos sulfonato, y con un peso molecular comprendido entre 100 y 1.000 Daltons, en caso dado en presencia de un catalizador,
 - 45 b₄) se combina el prepolímero del poliuretano, que precede de la etapa b₃), antes o durante la dispersión en agua, para llevar a cabo la neutralización parcial o completa de los grupos ácido, con 2 hasta 20 partes en peso de un componente de neutralización (E),
 - 50 b₅) el prepolímero de poliuretano, en caso dado neutralizado (en parte), que procede de la etapa b₄), se dispersa en 50 hasta 1.500 partes en peso de agua, que contienen en caso dado, además desde 0 hasta 100 partes en peso de un componente de formulación (F) y, por último

- b₆) se hace reaccionar la dispersión de prepolímero de poliuretano neutralizada (en parte), que procede de la etapa b₅), con 3 hasta 60 partes en peso de un componente para la prolongación de las cadenas (G) así como a continuación, o de manera simultánea, con 0 hasta 30 partes en peso de un componente para la detención de las cadenas (H).
- 5 2. Dispersión de poliuretano según la reivindicación 1, caracterizada porque el componente (A)(i) está constituido por copolímeros y/o por copolímeros estadísticos y/o por copolímeros bloque, que están constituidos por un 90 hasta un 10% en peso de óxido de etileno y por un 10 hasta un 90% en peso de otros óxidos de alquileño con 4 hasta 30 átomos de carbono por óxido de alquileño, con un grupo de tipo hidroxilo primario y/o secundario y/o terciario.
- 10 3. Dispersión de poliuretano según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el componente (A)(i) está constituido por un alquil-poli-(óxido de etileno-*co/ran*-óxido de alquileño) y/o por un alquil-poli-(óxido de etileno-*bloque*-óxido de alquileño) y/o por un propil-poli-(óxido de etileno-*co/ran*-óxido de alquileño) sulfonato de sodio y/o por un propil-poli-(óxido de etileno-*bloque*-óxido de alquileño) sulfonato de sodio, monofuncionales, con un grupo de tipo hidroxilo primario y/o secundario y/o terciario, que está constituido por un 90 hasta un 10% en peso de óxido de etileno y por un 10 hasta un 90% en peso de otro óxido de alquileño.
- 15 4. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el óxido de alquileño está constituido por óxido de propileno, por óxido de propileno, por óxido de butileno, por óxido de dodecilo, por óxido de isoamilo, por oxetano, por oxetanos substituidos, por óxido de α -pineno, por óxido de estireno, por tetrahidrofurano o por otros óxidos de alquileño alifáticos o aromáticos, con 4 hasta 30 átomos de carbono por óxido de alquileño.
- 20 5. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el componente (A)(i) está constituido por polialquilenglicoles monofuncionales y el componente (B)(i) está constituido por un poliisocianato, al menos funcional.
6. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el componente (B)(i) está constituido por el 2,4-toluenodiisocianato, por mezclas de los isómeros del 2,4-toluenodiisocianato y del 2,6-toluenodiisocianato o por mezclas de los isómeros del isoforonadiisocianato.
- 25 7. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el componente (C) está constituido por la dietanolamina.
8. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque como componente (A)(iii) se emplean polialquilenglicoles lineales o bien difuncionales, con un peso molecular comprendido entre 500 y 5.000 Daltons.
- 30 9. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el componente (A)(iii) está constituido por polipropilenglicoles y/o por copolímeros bloque, modificados de forma hidrófuga, con una estructura ABA, BAB o (AB)_n, representando A un segmento polímero con propiedades hidrofugantes y representando B un segmento polímero a base de óxido de polipropileno.
- 35 10. Dispersión de poliuretano según la reivindicación 9, caracterizada porque el segmento polímero A está constituido por óxido de polibutileno, por óxido de polidodecilo, por óxido de poliisoamilo, por polioxetano, por polioxetanos substituidos, por óxido de poli- α -pineno, por óxido de poliestireno, por óxido de politetrametileno, por otros polioxialquilenos alifáticos o aromáticos, con 4 hasta 30 átomos de carbono por óxido de alquileño, por α,ω -polimetacrilatodiolos, por α,ω -dihidroxialquilpoli-dimetilsiloxanos, por macromonómeros, por polímeros telechélidos o por mezclas de los mismos.
- 40 11. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque el componente (A)(v) está constituido por un ácido bishidroxialcanocarboxílico.
12. Dispersión de poliuretano según la reivindicación 11, caracterizada porque como ácido bishidroxialcanocarboxílico se emplea el ácido dimetilolpropiónico.
- 45 13. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque la relación equivalente de NCO/OH en la etapa a₁) se ajusta a un valor comprendido entre 1,9 y 2,1 y la relación equivalente de NCO/OH+NH en la etapa a₂) se ajusta a un valor comprendido entre 0,95 y 1,05.
14. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque la relación equivalente de NCO/OH de los componentes (A)(i), (A)(ii), (A)(iii), (A)(iv), (A)(v) y (B)(ii) en la etapa b) se ajusta a un valor comprendido entre 1,25 y 2,5, de manera preferente se ajusta a un valor comprendido entre 1,4 y 2,0.

15. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada porque el componente de neutralización (E) es aportado en una cantidad tal, que el grado de neutralización, con relación a los grupos de ácido carboxílico y/o de ácido sulfónico, libres, del prepolímero de poliuretano se encuentre comprendido entre un 25 y un 100% equivalente, de manera preferente que se encuentre comprendido entre un 50 y un 100% equivalente.
- 5 16. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada porque el componente para la prolongación de las cadenas (G) es empleado en una cantidad tal, que el grado de prolongación de las cadenas, referido a los grupos de tipo isocianato, libres, del prepolímero de poliuretano se encuentre comprendido entre un 50 y un 100% equivalente, de manera preferente se encuentre comprendido entre un 70 y un 80% equivalente.
- 10 17. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada porque el componente para la detención de las cadenas (H) se emplea en una cantidad tal, que el grado de detención de las cadenas, referido a los grupos de tipo isocianato, libres, del prepolímero de poliuretano se encuentre comprendido entre un 0 y un 50% equivalente, de manera preferente se encuentre comprendido entre un 20 y un 30% equivalente.
- 15 18. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizada porque el contenido en grupos de tipo óxido de etileno en el prepolímero de poliuretano, que está constituido por los componentes (A), (B), (C), (E), (G) y (H), se encuentra comprendido entre un 0,5 y un 10% en peso, de manera preferente se encuentra comprendido entre un 2 y un 5% en peso.
- 20 19. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizada porque el contenido en grupos de tipo carboxilato y/o sulfonato en el polímero de poliuretano, que está constituido por los componentes (A), (B), (C), (E), (G) y (H), se ajusta a un valor comprendido entre 5 y 25 meq·(100 g)⁻¹, de manera preferente a un valor comprendido entre un 10 y 20 meq·(100 g)⁻¹, y el índice de acidez se ajusta a un valor comprendido entre 5 y 30 meq de KOH·g⁻¹, de manera preferente se ajusta a un valor comprendido entre 10 y 25 meq de KOH·g⁻¹.
- 25 20. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizada porque el contenido en materia sólida del polímero de poliuretano, que está constituido por los componentes (A), (B), (C), (E), (G) y (H), se ajusta a un valor comprendido entre un 30 y un 70% en peso, de manera preferente se ajusta a un valor comprendido entre un 50 y un 55% en peso, referido a la cantidad total de la dispersión de poliuretano.
- 30 21. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizada porque el tamaño medio de las partículas de las micelas está comprendido entre 50 y 500 nm, de manera preferente está comprendido entre 100 y 400 nm.
- 30 22. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizada porque el peso molecular medio (promedio en número) está comprendido entre 25.000 y 500.000 Daltons.
23. Procedimiento para la obtención de una dispersión de poliuretano modificada de forma aniónica, estabilizada de forma electroestérica según una de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque
- a) se prepara un macromonomero (A)(ii) hidrófilo y exento de disolventes con una distribución monomodal de los pesos moleculares, porque
- 35 a₁) se hacen reaccionar desde 50 hasta 100 partes en peso de un alquilpolialquilenglicol o de un arilpolialquilenglicol (A)(i), hidrófilo, con 1 hasta 100 partes en peso de un componente poliisocianato (B)(i) en caso de presencia de un catalizador, en ausencia de disolventes, eligiéndose las condiciones de la reacción y las selectividades de los componentes (A)(i) y (B)(i) de tal manera, que únicamente reaccione con el componente (A)(i) un grupo de tipo isocianato del
- 40 componente (B)(i), y a continuación
- a₂) se hace reaccionar el producto de adición previo unitario, que procede de la etapa a₁), por completo con 0,5 hasta 200 partes en peso de un compuesto (C) en ausencia de disolventes, eligiéndose las condiciones de la reacción y la selectividad del componente (C) de tal manera, que únicamente reaccione un grupo reactivo del componente (C) con él / los grupo(s) de tipo
- 45 isocianato, libre(s), del producto de adición previo,
- b) se prepara la dispersión de poliuretano porque
- b₁) se hacen reaccionar desde 2 hasta 50 partes en peso del macromonomero (A)(ii), hidrófilo y exento de disolventes, con 25 hasta 250 partes en peso del componente poliisocianato (B)(i), en caso dado en presencia de 0 hasta 50 partes en peso de un componente disolvente (D) así como
- 50 de un catalizador,

- b₂) se hace reaccionar el producto de adición previo de poliuretano, que procede de la etapa b₁), con 50 hasta 100 partes en peso de un poliol polímero (A)(iii) y, en caso dado, con 0,5 hasta 10 partes en peso de un componente poliol (A)(iv), de bajo peso molecular, en caso dado en presencia de un catalizador,
- 5 b₃) se hace reaccionar el producto de adición previo de poliuretano homogéneo, que procede de la etapa b₂), con 2 hasta 20 partes en peso de un componente poliol (A)(v), en caso dado en presencia de un catalizador,
- 10 b₄) se combina el prepolímero del poliuretano homogéneo, que precede de la etapa b₃), antes o durante la formación de la dispersión en 50 hasta 1.500 partes en peso de agua, con 2 hasta 20 partes en peso de un componente de neutralización (E),
- b₅) se dispersa el prepolímero de poliuretano en caso dado neutralizado (en parte), que procede de la etapa b₄), en 50 hasta 1.500 partes en peso de agua, que contiene, en caso dado, también desde 0 hasta 100 partes en peso de un componente de formulación (F) y, a continuación
- 15 b₆) se hace reaccionar la dispersión del prepolímero de poliuretano neutralizada (en parte), que procede de la etapa b₅), con 3 hasta 60 partes en peso de un componente para la prolongación de las cadenas (G) así como, a continuación o de manera simultánea, con 0 hasta 30 partes en peso de un componente para la detención de las cadenas (H).
24. Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque en la etapa a₁) de la reacción se dosifica el componente (B)(i) al componente (A)(i) o se dosifica el componente (A)(i) al componente (B)(i).
- 20 25. Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque las etapas a₁) y a₂) de la reacción se llevan a cabo a una temperatura comprendida entre 10 y 30°C.
26. Procedimiento según una de las reivindicaciones 23 a 25, caracterizado porque las etapas b₁), b₂) y b₃) de la reacción se llevan a cabo a una temperatura comprendida entre 60 y 120°C, de manera preferente se llevan a cabo a una temperatura comprendida entre 80 y 100°C.
- 25 27. Procedimiento según una de las reivindicaciones 23 a 26, caracterizado porque las etapas b₄) y b₅) de la reacción se llevan a cabo a una temperatura comprendida entre 40 y 60°C.
28. Procedimiento según una de las reivindicaciones 23 a 27, caracterizado porque la etapa b₆) de la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 30 y 50°C.
- 30 29. Procedimiento según una de las reivindicaciones 23 a 28, caracterizado porque después de la etapa b₆) de la reacción se someten a una prolongación de las cadenas total con agua los grupos de tipo NCO libres, que eventualmente estén presentes todavía.
30. Empleo de la dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 22 como agente aglutinante en productos de construcción líquidos y pastosos en forma de
- (a) revoques de resinas sintéticas,
- 35 (b) masas de alquitrán y asfalto, así como
- (c) componentes individuales de sistemas compuestos para el aislamiento térmico, en caso dado con adición de agentes aglutinantes minerales.
31. Empleo de la dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 22 como componente de bonificación de productos minerales de construcción en forma de
- 40 (a) dispersiones aditivas para mortero, que están destinadas a pavimentos, para masas de emplaste para suelos y para masas para la nivelación,
- (b) dispersiones aditivas para mortero, destinadas a adhesivos para la construcción, para baldosines y para sistemas aislantes del calor WDVS,
- 45 (c) dispersiones como aditivos para mortero, que están destinadas a las lechadas de sellado de dos componentes 2K,

- (d) dispersiones aditivas para mortero, que están destinadas a sistemas para la reparación del hormigón, así como
 - (e) dispersiones de polímeros, a título de aditivos en construcciones de hormigón.
- 5 32. Empleo de la dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 21 como agente aglutinante en formulaciones – que contienen, en caso dado, agentes aglutinantes minerales – para recubrimientos para suelos de deporte y para recubrimientos de pista de tenis en forma de
- (a) agentes aglutinantes para capas elásticas, constituidas por granulados de goma o por fibras así como, en caso dado, por materiales de lastre,
 - 10 (b) promotores de la adherencia o para capas de base destinadas a formar las capas de base inferiores de recubrimientos para suelos de deporte,
 - (c) recubrimientos aplicados por inyección, en caso dado con materiales de carga estructurantes, para ser aplicados sobre capas de base, elásticas o rígidas,
 - (d) recubrimientos para la nivelación, destinados a ser aplicados sobre capas de base, elásticas o rígidas,
 - (e) masas de emplaste para llevar a cabo la obturación de los poros de las capas de base, elásticas o rígidas,
 - 15 (f) pegamentos para llevar a cabo el pegado de capas elásticas, prefabricadas,
 - (g) sellados, en caso dado con pigmentos, así como
 - (h) pinturas para marcar bordes.
- 20 33. Empleo de la dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 22 como agente aglutinante en formulaciones – que contiene, en caso dado, agentes aglutinantes minerales – para sistemas de recubrimiento para llevar a cabo el recubrimiento de grietas en forma de
- (a) capas de base, flotantes o de cobertura así como recubrimientos aplicados por inyección o sellados sobre superficies de construcciones civiles, a las que se les ha aplicado, de manera preferente, una capa de base,
 - (b) recubrimientos o pinturas para techos (en caso dado protegidos contra la llama), así como
 - 25 (c) sellados (en caso dado protegidos contra la llama) para obras civiles en explotación a cielo abierto o en explotación subterránea.
34. Empleo de la dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 22 como agente aglutinante para la obtención de recubrimientos de revoque acuosos, en caso dado basados en cemento.
- 30 35. Empleo de la dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 22 como agente aglutinante para recubrimientos, para materiales de sellado, para tintas de impresión, para pinturas y barnices, para capas de base, para pegamentos, para membranas destinadas a las superficies de los materiales de construcción minerales tales como, por ejemplo, el hormigón, el yeso, la cerámica, la arcilla, el cemento, así como para las superficies de vidrio, de goma, de madera y de materiales derivados de la madera, de materiales sintéticos, de metal, de papel, de materiales compuestos.
- 35 36. Empleo de la dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 22 como agente aglutinante para el recubrimiento de cueros naturales y sintéticos así como para el recubrimiento de papel y de cartón y para la fabricación de cueros sintéticos.
37. Empleo según una de las reivindicaciones 30 a 36, caracterizado porque la dispersión de poliuretano se emplea en forma de un componente, de dos componentes o de varios componentes, pudiendo contener los otros componentes ingredientes de la formulación y/o endurecedores.
- 40 38. Empleo según una de las reivindicaciones 30 a 36, caracterizado porque la dispersión de poliuretano es empleada en combinación con ingredientes de la formulación y, en caso dado, con otros polímeros en forma de polvos en dispersión, que pueden ser redispersados.

39.- Empleo según una de las reivindicaciones 30 a 36, caracterizado porque la dispersión de poliuretano es empleada como agente aglutinante en cantidades comprendidas entre un 0,5 y un 75% en peso, referido al producto final formulado, listo para su aplicación.