



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 907**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/28** (2006.01)  
**C08G 18/70** (2006.01)  
**C09J 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04790481 .8**  
96 Fecha de presentación : **15.10.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1682596**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.07.2006**

54 Título: **Isocianatos emulsificables en agua con propiedades mejoradas.**

30 Prioridad: **27.10.2003 DE 103 50 242**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.10.2011**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Wagner, Eva y**  
**Häberle, Karl**

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

ES 2 366 907 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Isocianatos emulsificables en agua con propiedades mejoradas

5 La presente invención se refiere a un método de dos etapas para la producción de una preparación de poliisocianato emulsificable en agua, en el cual en una etapa (A) se produce un producto de reacción dispersoactivo a partir de por lo menos un diisocianato y por lo menos un polialquileneteralcohol y en una segunda etapa (B) se mezcla el producto de reacción con un poliisocianato alifático en presencia de un catalizador de producción de alofanato. Además la invención se refiere a una preparación de poliisocianato emulsificable en agua, el cual es obtenible según el método, así como el empleo de la preparación en agentes acuosos de revestimiento y dispersiones adhesivas.

10 En principio las preparaciones emulsificables en agua son conocidas. Hoy los poliisocianatos dispersables en agua juegan un papel particular como componentes de entrelazadores para lacas de poliuretano (2K-PUR) de dos componentes. En combinación con dispersiones acuosas de polioli ellas permite la formulación de sistemas de laca libres de solvente, la cual ya a temperatura ambiente endurece hasta dar revestimientos de alto valor cualitativo, la cual no es inferior respecto a la estabilidad química o a los solventes o a la resistencia mecánica frente a las lacas convencionales.

15 En tales preparaciones se emplean como componente de poliisocianato en particular poliisocianatos que exhiben grupos isocianurato a base de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos. Para lograr la capacidad para emulsificarse en agua se conoce por una parte hacer reaccionar los poliisocianatos directamente del modo y forma adecuados con grupos polioxialquileno hidrofílicos.

En EP-A 206 059, EP-A 959 087 o WO 01/40347 se manifiestan ejemplos de tales reacciones o preparaciones.

20 Aparte de ello se conocen también métodos de dos etapas. EP-A 486 881 manifiesta un método de dos etapas en el cual primero en la primera etapa se sintetiza un emulsificante a partir de un diisocianato y polialquileneteralcoholes. Se mezcla este emulsificante en una segunda etapa con por lo menos un poliisocianato alifático, mediante lo cual se obtiene una preparación emulsificable en agua. Un método de dos etapas permite finalmente un control dirigido de las propiedades en comparación con el método de una etapa. Sin embargo de modo desfavorable es posible una buena capacidad de emulsificar, es decir la inserción de una elevada concentración de grupos polialquilenéter, frecuentemente a costa de otras propiedades, por ejemplo de la dureza de la laca.

25 DE 100 07 821 manifiesta un método de dos etapas, en el cual en una primera etapa se produce un emulsificante a partir de un 4-isocianometil-1,8-octandiisocianato y un poliéter de óxido de polietileno monofuncional. En una segunda etapa se mezcla este emulsificante con un trímero HDI y un catalizador para la producción de alofanato y reaccionan bajo tales condiciones, que entre el producto de reacción de la primera etapa y el trímero se forman grupos alofanato.

30 De allí que es objetivo de la invención poner a disposición un método de dos etapas para la producción de preparaciones de poliisocianatos emulsificables en agua, el cual proporcione productos más emulsificables y simultáneamente con propiedades técnicas de aplicación mejoradas, en particular mejor dureza de la laca y estabilidad al agua. De acuerdo con ello se encontró un método de dos etapas para la producción de preparaciones de poliisocianato emulsificables en agua, en el cual en una primera etapa

40 (A) se produce un producto dispersoactivo de reacción (E) a partir de por lo menos un diisocianato, elegido de entre el grupo de tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianociclohexano, 4,4'-di-(isocianociclohexil)-metano, trimetilhexandiisocianato, tetrametilhexandiisocianato, 1-isociano-3,3,5-trimetil-5-(isocianometil)ciclohexano, 2,4- y 2,6-toluidendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato, p-xililendiisocianato, 2,4'- y 4,4'-diisocianodifenilmetano, con por lo menos un polialquileneteralcohol mono o polivalente con 2 a 4 átomos de C en los grupos alquileno, lo cual incluye una cadena de poliéter que exhibe por lo menos 8 unidades de óxido de etileno y en una segunda etapa del método se mezcla el producto de reacción obtenido (E)

45 (B) con por lo menos un poliisocianato alifático con una funcionalidad de 2,5 a 3,5,

donde se ejecuta la etapa (B) en presencia de un catalizador para la producción de alofanato y se eligen unas condiciones de modo que a partir de (E) y el poliisocianato se forman grupos alofanato.

Además, se encontraron preparaciones de poliisocianato emulsificables en agua, obtenibles según el método acorde con la invención así como su empleo en agentes acuosos de revestimiento y dispersiones adhesivas.

Las preparaciones acordes con la invención exhiben, en comparación con los productos fabricados de acuerdo con EP-A 486 881, una mayor capacidad para emulsificarse de modo simultáneo con mejores propiedades técnicas de aplicación. Las lacas producidas con las preparaciones acordes con la invención exhiben una mayor dureza así como una mejor estabilidad al agua.

5 El siguiente es el detalle de ejecución de la invención:

En la etapa (A) del método acorde con la invención se sintetiza primero el producto dispersoactivo de reacción (E) a partir de por lo menos un diisocianato y por lo menos un polialquileneteralcohol. (E), o sea su producto de reacción con el poliisocianato para dar alofanato, sirve como emulsificante, cuando la preparación acuosa se emulsifica o dispersa para el empleo en un medio acuoso. El diisocianato es por lo  
 10 menos uno elegido de entre el grupo de tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecamentilendiisocianato, 1,4-diisocianociclohexano, 4,4'-di-(isocianociclohexil)-metano, trimetilhexandiisocianato, tetrametilhexandiisocianato, 1-isociano-3,3,5-trimetil-5-(isocianometil)-ciclohexano, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato, p-xililendiisocianato o 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

15 Se prefieren 2,4'- y 4,4'-diisocianodifenilmetano (MDI) y 4,4'-di-(isocianociclohexil)-metano (HMDI) así como en particular 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato (TDI). En muchos casos se han probado también también hexametilendiisocianato (HDI) y 1-isociano-3,3,5-trimetil-5-(isocianometil)ciclohexano (IPDI).

El componente de diisocianato reacciona con un polialquileneteralcohol. El grupo alquileo en el polialquileneteralcohol tienen comúnmente 2 a 4 átomos de C, típicamente son  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$  y preferiblemente  $-(\text{CH}_2)_2-$ . La producción de los polialquileneteralcoholes puede ocurrir de manera y forma conocidos mediante la adición de grupo alcoxi de iniciadores adecuados, por ejemplo alcoholes. Pueden emplearse iniciadores polifuncionales o preferiblemente mono funcionales, y de modo correspondiente también el polialquileneteralcohol es poli o preferiblemente monovalente. Los ejemplos de moléculas iniciadoras adecuadas incluyen glicolhexanol, 3-metil-3-hidroxi metiloxetano, fenol, etilenglicol, propilenglicol, anilina, pentaeritritol, trimetilolpropano o glicerina. Se  
 20 prefieren los alcanos  $\text{C}_1\text{-C}_6$  como metanol, etanol, n-propanol o n-butanol. La producción ocurre comúnmente bajo catálisis ácida o básica. Para muchos usos de los polialquileneteralcoholes es común una subsiguiente desmineralización del producto. Las cadenas de polialquilenéter pueden estar constituidas de modo mixto por ejemplo por unidades de óxido de etileno y unidades de óxido de propileno. Por regla general las cadenas incluyen 8 a 70, preferiblemente 10 a 20 unidades de óxido de etileno. Se alcanzan buenos resultados cuando el polialquileneteralcohol contiene por lo menos 60 % en peso, preferiblemente por lo menos 80 % en peso de unidades de óxido de etileno. Se prefieren particularmente las cadenas de óxido de polietileno puro.

La relación numérica de grupos OH a grupos NCO en la etapa (A) es comúnmente de 0,6 a 1,2, preferiblemente 0,8 a 1,2, particularmente preferido 0,9 a 1,1 y muy particularmente preferido aproximadamente 1:1. Esta reacción del polialquileneteralcohol con el diisocianato es de por si conocida y transcurre comúnmente a temperaturas de 10 a  
 35 150, preferiblemente de 20 a 100°C. En general se mide la duración de la reacción de modo que los grupos del polialquileneteralcohol capaces de reaccionar con los grupos isocianato reaccionan en por lo menos 90 % molar con isocianato. La reacción puede ser acelerada mediante el empleo de sustancias de acción catalítica de por si conocida.

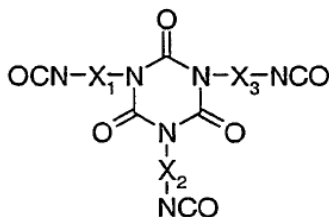
En la etapa (B) del método acorde con la invención se mezcla el producto de reacción (E) con un poliisocianato alifático con una funcionalidad promedio NCO de 2,5 a 3,5 y se transforman en el alofanato.

Preferiblemente la etapa (B) sigue inmediatamente a la etapa (A); pero también es posible, aislar y/o purificar primero (E) y después en una nueva fase hacerlo reaccionar con el poliisocianato.

El poliisocianato alifático exhibe en general el contenido de NCO de 5 a 30, preferiblemente de 10 a 25 % en peso.

En el sentido de la invención los poliisocianatos alifáticos son:

45 1. Poliisocianatos que exhiben grupos isocianurato, a base de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos. Son particularmente preferidos los correspondientes isocianato-isocianurato a base de 1,6-diisocianohexano y/o 1-isociano-3,3,5-trimetil-5-(isocianometil)ciclohexano (isoforondiisocianato (IPDI)). La producción de tales poliisocianatos que exhiben grupos isocianurato es descrita por ejemplo en DE-A 2 616 416, EPA 3765, EP-A 10 589, EP-A 47 452, US-A 4 288 586 o US-A 4 324 879. Básicamente, en las preparaciones de poliisocianato acordes con la invención están presentes no sólo estos productos particularmente preferidos, sino cualquier poliisocianato a base de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, que exhiba grupos isocianurato. Los isocianato-isocianuratos adecuados son en particular trisisocianoalquil-(o bien -cicloalquil) isocianuratos sencillos de la fórmula



O bien sus mezclas con sus homólogos mayores, que exhiben más de un anillo isocianurato, donde en estas fórmulas  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  representan radicales iguales o diferentes y significan el radical hidrocarburo que sirve de base al diisocianato de partida. El isocianato-isocianurato exhibe en general un contenido de NCO de 10 a 30, preferiblemente de 15 a 25 % en peso y una funcionalidad promedio NCO de 2,6 a 3,5.

En el sentido de la invención, los poliisocianatos alifáticos son además:

2. Poliisocianatos que exhiben grupos biuret con grupos isocianato alifáticos enlazados, en particular tris-(6-isocianohexil)-biuret o sus mezclas con sus homólogos mayores. Estos poliisocianatos que exhiben grupos biuret exhiben en general un contenido NCO de 18 a 22 % en peso y una funcionalidad promedio NCO de 3 a 3,5.

En el sentido de la invención poliisocianatos alifáticos son además:

3. Poliisocianatos que exhiben grupos uretano y/o alofanato con grupos isocianato alifáticos o cicloalifáticos enlazados, como pueden ser obtenidos por ejemplo mediante reacción de cantidades en exceso de hexametildiisocianato o de IPDI con alcoholes polivalentes sencillos como por ejemplo trimetilolpropano, glicerina, 1,2-dihidroxipropano o sus mezclas. Estos poliisocianatos que exhiben grupos uretano y/o alofanato exhiben en general un contenido de NCO de 12 a 20 % en peso y una funcionalidad promedio NCO de 2,5 a 3.

Se emplean preferiblemente poliisocianatos de los grupos 1 y 2. Evidentemente puede emplearse también una mezcla de los mencionados poliisocianatos.

Comúnmente se emplea el producto de reacción (E) en una cantidad tal que la preparación de poliisocianato emulsificable en agua contiene 1 a 25 % en peso, preferiblemente 5-20 % en peso y particularmente preferido 10-15 % en peso de él.

Respecto a esto se ejecuta la etapa (B) en presencia de un catalizador adecuado para la producción de alofanato. La adición del catalizador para la producción de alofanato puede ocurrir antes de o durante la etapa (B). También es posible añadir el catalizador para la producción de alofanato ya antes o durante la etapa (A). Puesto que los grupos NCO reaccionan preferiblemente con grupos OH existentes, en el caso normal la formación de grupos alofanato en la etapa (A) es despreciable.

En principio los catalizadores para la producción de alofanato son conocidos por los expertos.

Para la ejecución del método acorde con la invención, los catalizadores adecuados para la producción de alofanato abarcan en particular compuestos de zinc como n-octanoato de zinc-(II), 2-etil-1-hexanoato de zinc-(II) o acetilacetato de zinc-(II), sales de amonio como por ejemplo N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxipropil)- amonio-2-etilhexanoato, sales alcalinas, por ejemplo octoato de potasio, acetato de potasio o formiato de potasio.

Son catalizadores preferidos para el método acorde con la invención los compuestos de zinc y sales alcalinas de los tipos mencionados arriba. Son particularmente preferidas las sales de potasio y muy particularmente preferido es el acetato de potasio.

Estos catalizadores se usan en el método acorde con la invención en una cantidad de 0,001 a 5 % en peso, preferiblemente 0,005 a 1 % en peso, referido al peso total del asociado de reacción.

En el caso general, se lleva a cabo la producción de alofanato a elevadas temperaturas, por ejemplo a 40 a 140°C, preferiblemente 60 a 100°C.

Puede seguirse el transcurso de la reacción por ejemplo mediante determinación del contenido de NCO por titulación.

El grado de producción de alofanato es determinado por el experto dependiendo de las propiedades deseadas de la preparación emulsificable en agua. Se ha probado que por lo menos 10 % molar de los grupos uretano del producto de reacción (E) formado en la etapa (A) reacciona para dar grupos alofanato. El grado de reacción es preferiblemente de 15 a 100 % molar y particularmente preferido 20 a 100 % molar.

- 5 El mezclado y reacción deberían ocurrir preferiblemente bajo intensa agitación. Para evitar altas viscosidades deberían estar presentes también solventes inertes.

La preparación de poliisocianato producida de este modo se emplea preferiblemente en ausencia de solvente. Evidentemente, para reducir la viscosidad pueden añadirse a la preparación antes de su empleo también cantidades pequeñas, es decir por ejemplo 1 a 40 % en peso referido a la preparación libre de solvente, de un solvente orgánico como por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, acetona, metoxipropilacetato, propilencarbonato o metiletilcetona. Evidentemente pueden emplearse también mezclas de los mencionados solventes. Además es posible transformar las preparaciones de poliisocianato acordes con la invención en emulsiones o bien dispersiones acuosas con un contenido de agua de en general 90 a 35 % en peso. La producción de estas dispersiones o bien emulsiones ocurre mediante mezcla sencilla de preparaciones de poliisocianato con agua. En ello se requieren sólo pequeñas fuerzas de corte, lo cual es una gran ventaja para quien hace la elaboración. Pueden emplearse todos los equipamientos conocidos por el experto para la mezcla con equipos simples de mezclado.

La preparación de poliisocianato acorde con la invención es adecuada para la modificación de agentes acuosos de revestimiento para metal, madera, papel, cartón, plástico, textiles y en particular cuero, a base de dispersiones o soluciones acuosas de un contenido de materia seca de 5 a 40 % en peso, preferiblemente de 5 a 20 % en peso. Como agentes de revestimiento entran en consideración dispersiones acuosas de por sí conocidas de homo- y copolimerizados de monómeros olefínicos insaturados o poliuretanos o también soluciones de sustancias naturales como por ejemplo de caseína.

Las preparaciones de poliisocianato acordes con la invención son empleadas en los agentes acuosos de revestimiento en general en una cantidad de 1 a 25, preferiblemente de 2,5 a 20 % en peso, referida al contenido de materia seca del agente de revestimiento.

Ellas son aplicadas de manera conocida al sustrato, por ejemplo mediante inyección. Por el revestimiento del cuero o cuero artificial con tales dispersiones o soluciones modificadas resultan particularmente buenas solidez al frote en mojado y resistencia al doblado.

La preparación de poliisocianato acorde con la invención es adecuada en particular para la modificación de adhesivos acuosos, por ejemplo a base de dispersiones acuosas con un contenido de sólidos correspondiente a un contenido de agente ligante de 10 a 65 % en peso, preferiblemente 20 a 60 % en peso, como Naturlatex, dispersiones acuosas de homo o copolimerizados de monómeros olefínicos insaturados y la dispersiones acuosas de poliuretano de por sí conocidas.

Son por ejemplo dispersiones adecuadas de homo- o copolimerizados de monómeros olefínicos insaturados las dispersiones de por sí conocidas de homo- o copolimerizados a base de vinilésteres de ácidos carboxílicos con 2 a 18, preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono como en particular acetato de vinilo, dado el caso con hasta 70 % en peso referido a la cantidad total del monómero olefínico insaturado, otros monómeros olefínicos insaturados y/o de homo- o copolimerizados de ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes con 1 a 18, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, en particular metil-, etil-, propil-, hidroxietil- o hidroxipropilésteres de ácido (met)acrílico, dado el caso junto con hasta 70 % en peso de otros monómeros olefínicos insaturados y/o copolimerizados de estireno con un contenido de butadieno de aproximadamente 20 a 60 % en peso y/o de otros dien-polimerizados o dien-copolimerizados como polibutadieno o polimerizados mixtos de butadieno con otros monómeros olefínicos insaturados como por ejemplo estireno, acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo y/o dispersiones acuosas de polimerizados o bien copolimerizados de 2-cloro-1,3 butadieno, dado el caso con otros monómeros olefínicos insaturados del tipo mencionado arriba como ejemplo, por ejemplo aquellos con un contenido de cloro de aproximadamente 30 a 40 % en peso, en particular un contenido de cloro de aproximadamente 36 % en peso.

Se prefieren dispersiones acuosas de copolimerizados de 90 a 99,5 % en peso de acrilatos o metacrilatos de alcanoles que contienen 1 a 4 átomos de C y 0,5 a 10 % en peso, referido en cada caso al copolimerizado, de hidroxialquilacrilatos y -metacrilatos con 2 a 20 átomos de C en el radical hidroxialquilo, como hidroxietil-, hidroxipropil- o hidroxibutilacrilato o -metacrilato. Tales dispersiones son de por sí conocidas y se pueden producir de la manera común mediante polimerización por emulsión (ver Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, 4ª edición, vol. E 20, p. 217 y siguientes). Las dispersiones acuosas de poliuretano adecuadas son del tipo de por sí conocido, como por ejemplo se describe en US-A 3 479 310, GB-A 1 076 688, US-A 4 108 814, US-A 4 108 814, US-A 4 092 286, DE-A 2 651 505, US-A 4 190 566, DE-A 2 732 131 o DE-A 2 811 148.

5 Los adhesivos acuosos empleados pueden contener los agentes auxiliares y aditivos comunes en la tecnología de los adhesivos. A ellos pertenecen por ejemplo sustancias de relleno como polvo de cuarzo, arena de cuarzo, ácido silícico altamente disperso, barita, carbonato de calcio, tiza, dolomita o talco, los cuales son empleados frecuentemente junto con agentes humectantes adecuados como por ejemplo polifosfatos como hexametáfosfato de sodio, ácidos naftalenosulfónicos, sales de amonio o sodio de ácido poliacrílico, donde los agentes humectantes son añadidos en general en cantidades de 0,2 a 0,6 % en peso, referido al agente de relleno.

10 Otras sustancias auxiliares son por ejemplo en cantidades de 0,01 a 1 % en peso, referido al adhesivo, agentes espesantes orgánicos que van a ser usados, como por ejemplo derivados de celulosa, alginatos, almidón o derivados de almidón o ácido poliacrílico en cantidades de 0,05 a 5 % en peso, referido al adhesivo, de agentes espesantes inorgánicos que se van a usar, como por ejemplo bentonita.

Para la conservación de los adhesivos también pueden añadirse fungicidas. Éstos en general están para el uso en cantidades de 0,02 a 1 % en peso, referido al adhesivo. Son fungicidas adecuados por ejemplo fenol y derivados de cresol o compuestos orgánicos de estaño.

15 Así mismo pueden estar presentes en el adhesivo en cantidades conocidas, resinas que confieren capacidad de adherencia como por ejemplo resinas naturales o resinas modificadas como ésteres de colofonia o resinas sintéticas como resinas de ftalato.

También pueden añadirse a las dispersiones acuosas de adhesivo, solventes como por ejemplo tolueno, xileno, butilacetato, metiletilcetona, acetato de etilo, dioxano o sus mezclas o suavizantes como por ejemplo aquellos a base de adipato, ftalato o fosfatos.

20 Las preparaciones de poliisocianato acordes con la invención son adicionadas a los adhesivos acuosos en general en una cantidad de 1 a 20, preferiblemente 2 a 10 % en peso, referido al agente ligante de la dispersión acuosa de adhesivo.

25 Con ello pueden agitarse de la manera conocida las preparaciones acuosas de poliisocianato acordes con la invención en la dispersión de adhesivo. En algunos casos se alcanzan buenos resultados cuando se produce primero una dispersión acuosa y se mezcla ésta con la dispersión de adhesivo.

El adhesivo acuoso así modificado es adecuado para pegar cualquier pieza de igual o diferente tipo, por ejemplo para pegar madera, papel, plásticos, textiles, cuero y materiales inorgánicos, como cerámica, objetos de gres o asbesto cemento.

Los siguientes ejemplos deberían aclarar en más detalle la invención.

30 Para las pruebas fueron empleados los siguientes materiales de partida:

Poliéter A:

35 Óxido de polietileno monofuncional iniciado en metanol y producido bajo catálisis con hidróxido de potasio con un número OH de 112, medido según DIN 53 240, que corresponde a un peso molecular de 500 g/mol. Los residuos aún presentes de catalizador básico fueron neutralizados a continuación con ácido acético y se desmineralizó el producto. Con esto se eliminó también el acetato de potasio formado.

Poliéter B:

40 Óxido de polietileno monofuncional iniciado en metanol y producido bajo catálisis de hidróxido de potasio con un número OH de 112, medido según DIN 53 240, correspondiente a un peso molecular de 500 g/mol. Los residuos aún presentes de catalizador básico fueron neutralizados a continuación con ácido acético. Mediante titulación con HCl se determinó una basicidad de 10,6 mmol/kg.

A 75 g del poliéter se añadieron entonces aproximadamente 0,12 g de ácido p- toluensulfónico anhidro y con ello se ajustó la basicidad a 2 mmol/kg (titulación con HCl). Se dejó en el producto el acetato de potasio formado como catalizador para la producción de alofanato.

Poliisocianato A:

45 Isocianurato HDI con un contenido NCO de 22,2 % y una viscosidad a 23°C de 2,8 Pa\*s

TDI-T 80

Mezcla de 80 partes de 2,4-tolulendiisocianato y 20 partes de 2,6-tolulendiisocianato

Métodos de medida empleados:

Color según Hazen:

- 5 Por medio del color según Hazen se determinó el matiz amarillo (por ejemplo debido a las impurezas o productos de degradación) de líquidos técnicos transparentes. Como estándar se emplea una solución ácida de hexachloroplatinato de potasio. La determinación ocurrió según DIN ISO 6271.

Prueba de atenuación del péndulo

- 10 Se determinó la prueba de atenuación del péndulo siguiendo EN ISO 1522 (edición Sept. 2000) con un péndulo de König. En la prueba de atenuación del péndulo se colocó un péndulo sobre la superficie del revestimiento y se desplazó oscilando. Los valores de medición se indican en número de oscilaciones. Se indica el número de oscilaciones del péndulo del desplazamiento original de 6° a un desplazamiento de 3°. Cuanto más alto del número de oscilaciones del péndulo, más dura la película de laca.

**Ejemplos de comparación 1**

Sin producción de alofanato

- 15 Paso 1 -se hicieron reaccionar mutuamente 150 g de poliéter A con 26 g de T 80 a 60 °C por 30 minutos hasta que no se pudo comprobar más NCO libre.

Paso 2- el producto del paso 1 fue adicionado a 900 g de poliisocianato A y se agitó la mezcla por 3 horas a 60 °C.

- 20 El producto exhibía un NCO de 18,5 % y una viscosidad de 3.900 mPa\*s a 23 °C. Después de agitar una muestra limpia en agua, resultó una emulsión blanca de partículas grandes. Después de 24 horas se había separado la emulsión.

**Ejemplo 1**

Con producción de alofanato

- 25 Primero se sintetizó el precursor según el paso 1 de la misma forma y modo que se describe en el ejemplo de comparación 1. Se añaden entonces a 176 g de este precursor 0,2 g de acetato de potasio y se agita esta mezcla a temperatura ambiente en 900 g de poliisocianato A. Se agitó por 3 horas a 60 °C. El producto obtenido exhibía un NCO de 17,5 % y una viscosidad de 3.900 mPa\*s a 23 °C. Reaccionaron 90 % molar de los grupos uretano del precursor sintetizado en el paso 1 hasta dar grupos alofanato.

Después de agitar una muestra limpia en agua, resultó una emulsión finamente particulada de color azulado. Después de 24 horas la emulsión estaba aún intacta.

30 **Ejemplo 2**

Con catalizador para la producción de alofanato en el poliéter

Paso 1- a 150 g de poliéter B se añadieron a temperatura ambiente 26 g de TDI y de modo análogo al ejemplo 1 se hicieron reaccionar mutuamente hasta que no se comprobó más NCO libre.

- 35 Paso 2 -se añadieron 144 g (aproximadamente 14 % en peso) del producto del paso 1 a 900 g de poliisocianato A y de modo análogo al ejemplo 1 se hicieron reaccionar mutuamente. El valor NCO medido del producto fue de 17,7 %, se determinó una viscosidad de 3900 mPa\*s (a 23 °C) y el color según Hazen estuvo en 55 Hazes. Reaccionaron hasta grupos alofanato 90 % molar de los grupos uretano del precursor sintetizado en el paso 1.

Después de agitar una muestra limpia en agua, resultó emulsión finamente particulada de color azulado. Después de 24 horas la emulsión estaba aún intacta.

- 40 Empleo como entrelazador para lacas acuosas:

Para la laca acuosa se empleo una dispersión de agente ligante de los siguientes componentes.

Cantidad (partes en peso)	Componente		
240	Agente ligante	Dispersión acuosa de un poliéster-poliuretano con grupo funcional OH, número OH de aproximadamente 45 mg KOH respecto a materia seca (aproximadamente 40 % en peso de poliuretano, aproximadamente 6,5 % de 1-metil-2-pirrolidona, agua remanente)	Daotan® VTW 1225 (compañía Solutia)
119	Agente ligante	Resina de poliéster con grupo funcional, que puede diluirse en agua	Plusaqua® V 608 (compañía Omya)
18	Agente dispersante	Agente auxiliar dispersante no iónico, éster alifático polimérico fluorado,	Fluorad® FC 430 (compañía 3M)
9	Aditivo	2-amino-2-metil-1-propanol (solución al 90 % en agua)	AMP-90® (compañía Angus Chemie)
310		Agua	

Los componentes de la dispersión de agente ligante fueron intensamente mezclados mutuamente.

5 Para la producción de las lacas se mezclaron mutuamente intensamente en cada caso iguales cantidades (referidas a su contenido de materia seca) de la dispersión de agente ligante y el poliisocianato sintetizado en los ejemplos y ejemplo de comparación, para alcanzar una emulsión tan homogénea como fuera posible del agente ligante y el entrelazante.

10 Se aplicó la emulsión lista con un rascador de 200 µm sobre una lámina de acero de desengrasada. Se aplicó un flujo de aire por 20 minutos a temperatura ambiente, antes de calcinar la lámina lacada en un horno de gradiente por 30 minutos (temperaturas según la tabla 1). Las láminas listas fueron almacenadas antes del ensayo 24 horas en un clima normal (50% de humedad relativa del aire, 23°C).

Después se determinó la dureza de la película de laca por medio de la prueba de atenuación del péndulo como se describió arriba. En la tabla 1 se consolidan los resultados.

Tabla 1: Resultados de la prueba de atenuación del péndulo

	Temperatura de calcinación [°C]	Ejemplos 1	Ejemplo 2	Comparación 1
Poliéster	-	A	B	A
Producción de Alofanato	-	Sí	Sí	No
	60	15	18	10
	70	30	31	28
	80	42	47	42



(continuación)

	Temperatura de calcinación [°C]	Ejemplos 1	Ejemplo 2	Comparación 1
	90	46	49	45
	100	49	50	49
	110	53	53	51
	120	73	72	61
	130	80	79	64

5 Los ejemplos y ejemplos de comparación muestran que mediante la producción de alofanato mejora claramente la estabilidad de la emulsión de poliisocianato.

Además mejora la dureza de la laca producida con la emulsión acorde con la invención.

## REIVINDICACIONES

1. Método de dos etapas para la producción de una preparación de poliisocianato emulsificable en agua, en el cual en una primera etapa
- 5 (A) se produce un producto de reacción dispersoactivo (E) a partir de por lo menos un diisocianato, elegido de entre el grupo de tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianociclohexano, 4,4'-di-(isocianociclohexil)-metano, trimetilhexanodiisocianato, tetrametilhexanodiisocianato, 1-isociano-3,3,5-trimetil-5-(isocianometil)ciclohexano, 2,4- y 2,6-toluidendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato, p-xililendiisocianato, 2,4'- y 4,4'-diisocianodifenilmetano, con por lo menos un polialquileneteralcohol mono o polivalente con 2 a 4 átomos de C en el grupo
- 10 alquileo, el cual incluye una cadena de poliéter que exhibe por lo menos 8 unidades de óxido de etileno, y se mezcla el producto de reacción obtenido (E) en una segunda etapa el método
- (B) con por lo menos un poliisocianato alifático con una funcionalidad promedio NCO de 2,5 a 3,5, **caracterizado porque** se ejecuta la etapa (B) en presencia de un catalizador para la producción de alofanato y se eligen las condiciones de modo que entre (E) y el poliisocianato se forman grupos alofanato.
- 15 2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa (A) la relación numérica de grupos OH a grupos NCO es de 0,8 a 1,2.
3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el polialquileneteralcohol es un monoalcohol.
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** por lo menos 10 % molar de grupos uretano del producto de reacción (E) formado en la etapa (A) son transformados en grupos alofanato.
- 20 5. Preparaciones de poliisocianato emulsificables en agua obtenibles según un método acorde con una de las reivindicaciones 1 a 4.
6. La preparación de poliisocianato emulsificable en agua según la reivindicación 5, **caracterizada porque** la preparación incluye 1 a 25 % en peso del producto de reacción (E).
- 25 7. Empleo de la preparación de poliisocianato emulsificable en agua según las reivindicaciones 5 o 6, en agentes de revestimiento acuosos.
8. Empleo de la preparación de poliisocianato emulsificable en agua según las reivindicaciones 5 o 6 en dispersiones de adhesivos.