



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 949**

51 Int. Cl.:

C08G 18/70 (2006.01) **C08G 18/78** (2006.01)

C08G 18/72 (2006.01) **C08G 18/79** (2006.01)

C09D 175/00 (2006.01) **C09J 175/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03793637 .4**

96 Fecha de presentación : **24.07.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1530605**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.05.2005**

54

Título: **Isocianatos capaces de emulsionarse en agua con propiedades mejoradas.**

30

Prioridad: **15.08.2002 DE 102 38 146**

73

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

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.10.2011

72

Inventor/es: **Häberle, Karl;**
Königer, Rainer;
Wagner, Eva y
Hörner, Klaus, Dieter

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.10.2011

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 366 949 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 capaces de emulsionarse en agua con propiedades mejoradas

La invención se refiere a isocianatos capaces de emulsionarse en agua que tienen una capacidad de emulsionarse mejorada y una dureza elevada de los revestimientos que los contienen, a métodos para su producción y su utilización.

Los poliisocianatos capaces de emulsionarse en agua se adicionan a las dispersiones acuosas de polímeros en calidad de agentes de entrecruzamiento y se describen muchas veces en la bibliografía. La capacidad de emulsionarse se alcanza mezclando los poliisocianatos con emulsionantes que se obtienen mediante reacción de los poliisocianatos con moléculas hidrofílicas.

Como moléculas hidrofílicas se usan muchas veces moléculas hidrofílicas no iónicas como los poli(óxido de alquileo)-alcoholes.

EP-A2 206 059 describe preparaciones de poliisocianato que son capaces de dispersarse en agua, a partir de un poliisocianato alifático y un producto de reacción de un poliisocianato alifático con un éter alcohol polialquilénico no iónico, mono- o polihídrico con al menos una cadena de poliéter que tienen al menos 10 unidades de óxido de etileno, en calidad de emulsionante. Para poliisocianatos se indican listas extensas de diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, de manera particularmente preferida isocianuratos y biuretos a base de 1,6-diisocianatohexano (HDI) y/o isocianuratos a base de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil- ciclohexano (IPDI).

EP-A1 540 985 describe también mezclas de poliisocianato aunque aquí las cadenas de poliéter presentan un contenido promedio de 5,0 a 9,9 Unidades de óxido de etileno.

EP-A2 486 881 describe preparaciones de poliisocianatos alifáticos, no acuosas, de una lista de poliisocianatos alifáticos y de una cantidad, que garantiza la capacidad de dispersarse del poliisocianato alifático, de un producto de reacción de un diisocianato aromático o alifático y un éter alcohol polialquilénico con al menos 8 unidades de óxido de etileno en la cadena de poli éter.

DE-A1 199 58 170 describe mezclas de poliisocianatos capaces de dispersarse en agua, modificados con poli éter, los cuales se modifican con poliéter-alcoholes monohídricos de poli(óxido de alquileo). Muy particularmente se prefieren poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos con estructura de isocianurato a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano.

DE-A1 198 22 890 describe sistemas acuosos de recubrimiento de poliuretano, de dos componentes, cuyos componentes de curado se preparan de poli éter alcoholes de poli(óxido de alquileo) y de grupos isocianato enlazados de manera alifática y/o cicloalifática, preferible estructuras de isocianurato a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, en condiciones de alofanatización. El enlace predominante de cadenas de poliéter por grupos de alofanato también se conoce de la DE-A1 198 47 077.

Como emulsionantes no iónicos también se describen poliisocianatos modificados con polivinilpirrolidona (EPA 2 754 713).

Como bloques de construcción activos en la dispersión también encuentran aplicación los éteres de poli(óxido de alquileo) que contienen grupos de ácido carboxílico, tal como se describen en la DE-A1 100 07 820 y DE-A1 41 13 160, o los poliéter-éster -alcoholes (EP-A1 728 785).

DE-A1 40 01 783 describe mezclas de poliisocianato que, a un contenido de uretodiona de 1 a 23 % en peso, contienen grupos carboxilo enlazados químicamente para poder dispersarse.

Además se describen compuestos que contienen grupos carboxilo como emulsionantes (EP-A2 548 669), grupos amino terciarios y/o de amonio (EP-A1 582 166 y EP-A1 531 820), ésteres ácidos del ácido fosfórico (DE-A1 197 24 199) o ácidos sulfónicos (EP-A1 703 255).

Lo desventajoso en las mezclas descritas de poliisocianatos es que éstas no llenan los requisitos que se establecen para la dureza de los recubrimientos que pueden obtenerse con ellas.

Los isocianatos que pueden emulsionarse en agua, para el mejoramiento de la capacidad de dispersión, pueden disolverse en solventes orgánicos como, por ejemplo, ésteres de ácido carbónico o lactonas, tal como se describe en la EP-A 697 424.

De "Lackharze" (Resinas para recubrimientos) (Ed. D. Stoye y W. Freitag, Hanser 1996, página 195) se conoce que el trímero de IPDI, que le confiere a las resinas de recubrimientos una dureza comparativamente alta hasta la fragilidad, con frecuencia se emplean en mezclas con derivados de HDI para reducir la dureza.

Los usuarios exigen las siguientes propiedades de un isocianato capaz de emulsionarse en agua:

- 5 1. El isocianato debe emulsionarse sencillamente; no es deseable el uso obligatorio de aparatos exigentes como, por ejemplo, elementos para revolver con alta fuerza de corte.
2. La emulsión debe ser de partículas finas puesto que de otra manera pueden generarse alteraciones como, por ejemplo, del brillo o enturbiamientos.
3. En recubrimientos se desea con frecuencia una alta dureza final.
- 10 4. La dureza final debe alcanzarse los más rápidamente posible.

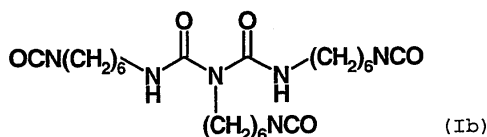
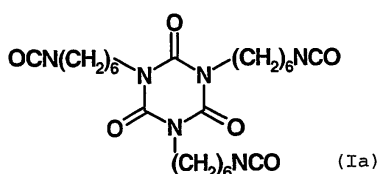
El objetivo de la presente invención era proporcionar poliisocianatos capaces de emulsionarse en agua que muestren propiedades mejoradas de capacidad de emulsionarse y con los cuales pueden prepararse recubrimientos de alta dureza, rápido incremento de la dureza y simultáneamente capacidad mejorada de emulsionarse.

El problema se resolvió mediante mezclas que contienen

- 15 (A) un isocianurato y/o biureto del 1,6-diisocianatohexano (HDI),
- (B) un isocianurato del 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (IPDI),
- (C) al menos un emulsionante y
- (D) opcionalmente solventes.

20 Las mezclas de la invención muestran una fácil capacidad de emulsionarse, conducen a una emulsión estable y de partículas finas y los recubrimientos que pueden obtenerse con ellas muestran un incremento rápido de la dureza y una dureza final alta.

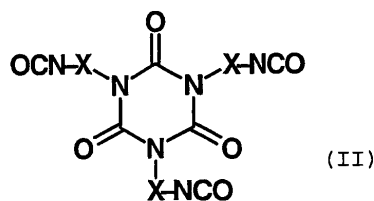
25 Poliisocianatos (A) son isocianuratos (A1) y/o biuretos (A2) del 1,6-diisocianatohexano (HDI). Según la invención, esto comprende aquellos poliisocianatos, que contienen al menos hasta 50 % en peso, preferible al menos hasta 66%, particularmente preferible al menos hasta 75%, muy particularmente preferible al menos hasta 85 % y principalmente al menos hasta 95 % en peso de composiciones de las fórmulas (Ia) y/o (Ib),



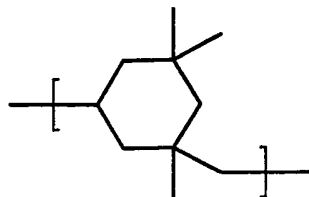
así como sus homólogos superiores.

30 La composición de los poliisocianatos, es decir, por ejemplo las fracciones de isocianuratos y/o biuretos y sus homólogos superiores, así como la funcionalidad promedio se determinan en este documento mediante cromatografía de permeación en geles con poliestireno como estándar y tetrahidrofurano como agente de elución.

35 Poliisocianatos (B) son isocianuratos del 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (IPDI). Estos comprenden según la invención aquellos poliisocianatos que contienen al menos hasta 50 % en peso, preferible al menos hasta 66%, particularmente preferible al menos hasta 75%, muy preferiblemente al menos hasta 85 % y principalmente al menos hasta 95 % en peso, el compuesto de la fórmula (II),



donde X representa



así como sus homólogos superiores.

- 5 Como emulsionantes (C) son adecuados según la invención aquellos compuestos que pueden obtenerse mediante reacción de al menos una parte de uno de los compuestos arriba nombrados (A) y/o (B) con al menos un componente (C1), que contiene al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato y al menos un grupo hidrofílico (C1) que en lo sucesivo se denomina como "hidrofílico".

- 10 Los grupos reactivos frente a los grupos isocianato son, por ejemplo, grupos hidroxilo (-OH), grupos amino sin sustituir o monosustituidos o grupos mercapto (-SH), preferible grupos hidroxilo.

Los emulsionantes (C) contienen de esta manera el componente (C1) por lo regular enlazado químicamente.

Los componentes (C1) pueden ser, por ejemplo, tales componentes como los que se conocen en el estado de la técnica, por ejemplo del estado de la técnica nombrado al principio.

- 15 Individualmente, éstos pueden ser compuestos que contienen al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato y

- (C1a) al menos un grupo hidrofílico catiónico,

- (C1b) al menos un grupo hidrofílico aniónico o

- (C1c) al menos un grupo hidrofílico no iónico.

- 20 Compuestos (C1) preferidos contienen 1 a 3 grupos reactivos frente a los grupos isocianato y 1 a 3 grupos hidrofílicos, particularmente preferible 1 a 2 grupos reactivos frente a grupos isocianato y 1 a 2 grupos hidrofílicos y muy particularmente preferible un grupo reactivo frente a los grupos isocianato y un grupo hidrofílico.

- 25 Los compuestos (C1a) contienen al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato y al menos un grupo catiónico o un grupo hidrofílico transferible a un grupo catiónico y son, por ejemplo, aquellos como los que se describen en la EP-A1 582 166, allí particularmente de la página 5, renglón 42 a la página 8, renglón 22 y principalmente de la página 9, renglón 19 a la página 15, renglón 34, o en la EP-A1 531 820, allí particularmente de la página 3, renglón 21 a la página 4, renglón 57 o en DE-A1 42 03 510, allí particularmente de la página 3, renglón 49 a la página 5, renglón 35. De esta manera, en el contexto de la presente divulgación se hace referencia expresa a estos documentos.

- 30 Compuestos (C1b) contienen al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato y al menos un grupo aniónico o un grupo hidrofílico transferible a un grupo aniónico y son, por ejemplo, aquellos como se describen en la EP-A1 703 255, allí particularmente de la página 3, renglón 54 hasta el renglón 4, renglón 38, en la DE-A1 197 24 199, allí particularmente de la página 3, renglón 4 hasta el renglón 30, en la DE-A1 40 10 783, allí particularmente de la página 3, renglón 3 hasta el renglón 40, en la DE-A1 41 13 160, allí particularmente de la página 3, renglón 63 hasta la página 4, renglón 4 y en la EP-A2 548 669, allí particularmente de la página 4, renglón 50 hasta la página 5,

renglón 6. En el contexto de la presente divulgación, de esta manera se hace referencia expresa a estos documentos.

Compuestos (C1c) contienen al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato y al menos un grupo hidrofílico no iónico y son, por ejemplo, aquellos como los que se describen en EP-A2 754 713, allí particularmente de la página 3, renglones 31 a 51, en EP-A2 206 059, allí particularmente de la página 8, renglón 33 a la página 9, renglón 26, en EP-A2 486 881, allí particularmente de la página 2, renglones 42 a 54, en EP-A1 540 985, allí particularmente de la página 4, renglones 43 a 58, en EP-A1 728 785, allí particularmente de la página 4, renglón 55 a la página 5, renglón 54, en EP-A1 959 115, allí particularmente de la página 4, renglones 23 a 46, en DE-A1 199 58 170, allí particularmente de la página 4, renglones 22 a 48 y en DE-A1 100 07 820, allí particularmente de la página 4, renglón 10 a la página 5, renglón 12. En el contexto de la presente divulgación, de esta manera se hace referencia expresa a estos documentos.

Los hidrófilos (C1) son preferiblemente compuestos (C1c), que contienen al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato y al menos un grupo hidrofílico no iónico.

Hidrófilos particularmente preferidos (C1c) son poliéter-alcoholes de poli(óxido de alquileo) que pueden obtenerse mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas.

Moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación de poliéter-alcoholes monohídricos de poli(óxido de alquileo) son compuestos tiol, compuestos monohidroxilo de la fórmula general



o monoaminas secundarias de la fórmula general



en la cual

R^1 , R^2 y R^3 , independientemente uno de otro, significan cada uno alquilo de $C_1 - C_{18}$, alquilo de $C_2 - C_{18}$ opcionalmente interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o por uno o varios grupos imino, sustituidos o sin sustituir, arilo de $C_6 - C_{12}$, cicloalquilo de $C_5 - C_{12}$ o un heterociclo de cinco o seis miembros que tienen átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre o R^2 y R^3 forman conjuntamente un anillo insaturado, saturado o aromático y opcionalmente interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o sin sustituir, en cuyo caso los residuos nombrados pueden, cada uno, estar sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos.

R^1 es preferiblemente alquilo de C_1 a C_4 , es decir metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o ter-butilo, de manera particularmente preferida R^1 es metilo.

Moléculas iniciadoras monovalentes adecuadas pueden ser, por ejemplo, monoalcoholes saturados como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, ciclopentanol, los metilciclohexanoles isoméricos o el hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano, o alcohol tetrahidrofurfurílico; alcoholes insaturados como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetil-alílico o alcohol oleílico, alcoholes aromáticos como fenol, los cresoles isoméricos o metoxifenoles, alcoholes aralífáticos como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinamílico; monoaminas secundarias como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, diisobutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o diciticlohexilamina, aminas secundarias heterocíclicas como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol, así como aminoalcoholes como 2-dimetilaminoetanol, 2-dietilaminoetanol, 2-diisopropilaminoetanol, 2-dibutilaminoetanol, 3-(dimetilamino)-1-propanol o 1-(dimetilamino)-2-propanol.

Óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de iso-butileno, viniloxirano y/u óxido de estireno que pueden emplearse en cualquier secuencia o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

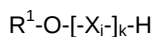
Óxidos de alquileo preferidos son óxido de etileno, óxido de propileno y sus mezclas, particularmente preferible es óxido de etileno.

Compuestos preferidos (C1c) son poliéter-alcoholes a base de poliéter-alcoholes de poli(óxido de alquileo), en cuya preparación en calidad de moléculas iniciadoras se emplearon alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, saturados del tipo arriba mencionado. De manera muy particular se prefieren aquellos a base de poliéter-alcoholes de poli(óxido de

alquilenos), que se prepararon usando alcoholes alifáticos saturados con 1 a 4 átomos de carbono en el residuo de alquilo. Principalmente se prefieren poliéter-alcoholes iniciados en metanol.

- 5 Los poliéter-alcoholes de poli(óxido de alquilenos) monohídricos tienen regularmente, en promedio estadístico, 5 a 35, preferentemente 7 a 30, particularmente preferible 7 a 25, muy particularmente preferible 10 a 22 unidades de óxido de alquilenos por molécula, principalmente 10 a 22 unidades de óxido de etileno.

De esta manera, poliéter-alcoholes preferidos (C1c) son compuestos de la fórmula



donde

R^1 tiene los significados arriba nombrados,

- 10 k representa un número entero de 5 a 35, preferible 7 a 30, particularmente preferible 7 a 25 y principalmente 10 a 22 y cada X_i , para $i = 1$ hasta k, independientemente uno de otro, puede seleccionarse del grupo de $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ y $-CHPh-CH_2-O-$, preferible del grupo de $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, und particularmente preferible $-CH_2-CH_2-O$ donde Ph representa fenilo y Vin representa vinilo.

- 15 Los poliéter-alcoholes pueden contener en cantidades inferiores, como componentes hidrofílicos, además otros compuestos reactivos frente a los isocianatos, con grupos catiónicos o aniónicos como, por ejemplo, con grupos carboxilato, sulfonato o amonio. Sin embargo esto es menos preferido.

- 20 Para preparar los componentes efectivos como emulsionantes (C) se hacen reaccionar entre sí los componentes de partida (A) y/o (B) a temperaturas de 40 a 180°C, preferentemente 50 a 150°C, manteniendo una proporción de equivalencia NCO/OH de 1 : 1 a 100 : 1, preferentemente de 1 : 1 a 50 : 1, particularmente preferible de 1,5 : 1 a 20 : 1.

La duración de la reacción es regularmente de 10 min a 5 horas, preferible de 15 min a 4 horas, particularmente preferible de 20 a 180 min y muy particularmente preferible de 30 a 120 min.

En tal caso el emulsionante (C) puede, por ejemplo,

- 25 1) prepararse primero a partir de al menos un compuesto (C1) y al menos una parte de (A) y a continuación se mezcla con los demás componentes (B) y opcionalmente (A),
2) prepararse primero de al menos un compuesto (C1) y al menos una parte de (B) y a continuación se mezcla con los demás componentes (A) y opcionalmente (B) o
3) prepararse primero de al menos un compuesto (C1) y de al menos una parte de (A) y (B) y
30 a continuación se mezclan opcionalmente con los demás componentes (B) y (A).

Se prefieren las variantes 1) y 2).

Para acelerar la reacción pueden emplearse opcionalmente catalizadores adecuados.

- 35 En este caso, se trata de catalizadores conocidos, usuales para estos propósitos, por ejemplo de carboxilatos de metal, quelatos de metal o aminas terciarias del tipo descrito en la GB-A-0 994 890, de agentes de alquilación del tipo descrito en la US-A-3 769 318 o de ácidos fuertes, tal como se describen a manera de ejemplo en la EP-A-0 000 194.

- 40 Catalizadores adecuados son principalmente compuestos de cinc como, por ejemplo, estearato de cinc (II), n-octanoato de cinc (II), 2-etil-1-hexanoato de cinc (II), naftenato de cinc (II) o acetilacetato de cinc (II), compuestos de estaño como, por ejemplo, n-octanoato de estaño (II), 2-etil-1-hexanoato de estaño (II), laurato de estaño (II), óxido de dibutil estaño, dicloruro de dibutil estaño, diacetato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño, dimaleato de dibutil estaño o diacetato de dioctil estaño, tri(etilacetato) de aluminio, cloruro de hierro (III), octoato de potasio, compuestos de manganeso, cobalto o níquel, así como ácidos fuertes como, por ejemplo, ácido trifluoroacético, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fosfórico o ácido perclórico, o mezclas cualesquiera de estos catalizadores.

Catalizadores adecuados, aunque menos preferidos para el método también son aquellos catalizadores como se describen, por ejemplo, en la EP-A-0 649 866, página 4, renglón 7 hasta página 5, renglón 15.

Catalizadores preferidos para el método de la invención son compuestos de cinc del tipo nombrado arriba. Muy particularmente se prefiere el uso de n-octanoato de cinc (II), 2-etil-1-hexanoato de cinc (II) y/o estearato de cinc (II).

- 5 Estos catalizadores se emplean, si llegan a emplearse, en una cantidad de 0,001 a 5 % en peso, preferentemente 0,005 a 1 % en peso, respecto del peso total de los reactivos.

La poliadición para la preparación de la formulación poliuretánica de la invención puede efectuarse de manera particularmente preferida en presencia de sales de cesio, como se describe en la anterior solicitud alemana de patente con el número de referencia 10161156.0 de 12.12.2001. Sales de cesio preferidas son, en tal caso, compuestos en los cuales se emplean los siguientes aniones: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , I^- , IO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$ así como $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, donde n representa los números 1 hasta 20.

15 Particularmente se prefieren en tal caso carboxilatos de cesio en los que el anión corresponde a las fórmulas $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ y $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ con n igual a 1 hasta 20. Sales de cesio muy particularmente preferidas tienen como aniones monocarboxilatos de la fórmula general $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, donde n representa los números 1 hasta 20. Aquí han de mencionarse principalmente formiato, acetato, propionato, hexanoato y 2-etilhexanoato.

Las sales de cesio se emplean en cantidades de 0,01 a 10 mmol de sal de cesio por kg de mezcla de reacción libre de solvente. Se usan con preferencia en cantidades de 0,05 a 2 mmol de sal de cesio por kg de mezcla de reacción libre de solvente.

Las sales de cesio pueden adicionarse a la mezcla de reacción en forma sólida, aunque preferible en forma disuelta. Como solventes son adecuados solventes polares, apróticos o también solventes próticos. Particularmente también son adecuados, además del agua, alcoholes; muy particularmente adecuados son polioles, tal como también se usan en calidad de bloques de construcción para poliuretanos, como por ejemplo etan-, propan- y butandioles. El uso de las sales de cesio permite conducir la poliadición en las condiciones usuales.

La adición a la mezcla de reacción puede efectuarse según métodos cualesquiera. Así, es posible, por ejemplo, adicionar a la mezcla el catalizador a usar opcionalmente en conjunto, o bien a los componentes de poliisocianato(A), (B) y/o al componente emulsionante (C1) antes del comienzo de la propia reacción. Así mismo es posible adicionar el catalizador a la mezcla de reacción en cualquier momento durante la reacción o, en el sentido de una conducción en dos etapas de la reacción, seguida también de la uretanización, es decir si se ha alcanzado el contenido de NCO correspondiente teóricamente a una conversión completa del isocianato y de los grupos hidroxilo.

La secuencia de la mezcla de los componentes (A), (B) y (C) no es esencial aquí de acuerdo con la invención, por ejemplo los componentes pueden mezclarse simultáneamente entre sí, (C) se carga al menos parcialmente y luego (A) y/o (B) se adicionan o (A) o (B) se cargan al menos parcialmente, se adiciona (C) y los últimos componentes se adicionan.

El transcurso de la reacción puede seguirse, por ejemplo, mediante determinación titulométrica del contenido de NCO. Después de alcanzar el contenido pretendido de NCO se suspende la reacción. Esto puede efectuarse en el caso de una conducción térmica de la reacción, por ejemplo, enfriando la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Pero al usar un catalizador del tipo nombrado la reacción en general se detiene adicionando desactivadores adecuados. Como desactivadores son adecuados, por ejemplo, ácidos orgánicos o inorgánicos, los haluros de ácido correspondientes y agentes de alquilación. A manera de ejemplo pueden nombrarse ácido fosfórico, ácido monocloroacético, ácido dodecibencenosulfónico, benzoilcloruro, dimetilsulfato y preferentemente dibutylfosfato y di-2-etilhexilfosfato. Los agentes de desactivación pueden emplearse en cantidades de 1 a 200 % molar, preferentemente 20 a 100 % molar, respecto de los moles de catalizador.

45 Las mezclas resultantes de poliisocianato tienen regularmente un contenido NCO de preferentemente 6,0 a 23,0 % en peso, particularmente preferible 8,5 a 22,0 % en peso.

Las mezclas resultantes de poliisocianato tienen regularmente una viscosidad a 23 °C de preferentemente 0,2 a 20 Pas, particularmente preferible 0,5 a 8 Pas.

El proceso puede realizarse opcionalmente en un solvente (D) adecuado, inerte frente a los grupos isocianato. Solventes adecuados son, por ejemplo, los solventes de laca usuales, conocidos de por sí, como por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de etilenglicolmonometilo o etiléter, 2-acetato de 1-metoxipropilo, acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona, iso-butilmetilcetona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, ciclopentanona,

tolueno, xileno, clorobenceno, gasolina blanca, aromáticos con alto grado de sustitución tales como se consiguen en el comercio bajo las denominaciones Solventnaphtha®, Solvesso®, Shellsol®, Isopar®, Nappar® y Diasol®, diacetato de propilenglicol, dietilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldimetiléter, éter acetato de dietilenglicoletilo y butilo, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, así como preferiblemente ésteres de ácido carbónico o lactonas, las cuales se nombran en la EP-A1 697 424, página 4, renglón 4 a 32, particularmente preferible carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de 1,2-etileno y carbonato de 1,2-propileno, lactonas como β -propiolactona, γ -butirolactona, ϵ -caprolactona y ϵ -metilcaprolactona, pero también mezclas cualesquiera de tales solventes.

También es posible realizar la preparación de los isocianatos de la invención primero sin solvente y el producto obtenido de esta manera se lleva a continuación en un solvente (D).

10 Las mezclas de acuerdo con la invención contienen en forma libre de solvente, de manera preferida

(A) 30 - 90 % en peso, preferible 50 a 90 % en peso,

(B) 5 - 60 % en peso, preferible 5 a 50 % en peso y

(C1) 5 - 40 % en peso, preferible 5 a 30 % en peso,

15 en cuyo caso la suma de (A), (B) y (C1) da como resultado 100 % en peso y el isocianato (A) y/o (B) preparado para la preparación del emulsionante (C) se calcula en cada caso conjuntamente.

El solvente (D) puede estar presente, con respecto a la totalidad de la mezcla, en cantidades de 0 a 60 % en peso, preferiblemente en cantidades de 0 a 50 % en peso.

20 Las mezclas de acuerdo con la invención pueden dispersarse preferentemente en agua para la preparación de dispersiones acuosas, de manera particularmente preferible las mezclas de la invención se incorporan mezclándose con las dispersiones acuosas.

25 La formulación de poliisocianato de la invención es adecuada para modificar agentes de recubrimiento acuosos (laca, revestimientos portectores) para, por ejemplo, madera, enchapado de madera, papel, cartulina, cartón, textil, cuero, no tejidos, superficies sintéticas, vidrio, cerámica, materiales minerales de construcción como molduras de cemento y placas de cemento fibra, metales o metales recubiertos, adhesivos o agentes de impregnación, por ejemplo para tinturar, a base de dispersiones acuosas o soluciones de un contenido de sólido de 5 a 40 % en peso, preferentemente de 5 a 20 % en peso. Como agentes de revestimiento se consideran las dispersiones acuosas, conocidas de por sí, de homo- y copolímeros de monómeros insaturados olefinicamente o poliuretanos o también soluciones de sustancias naturales como, por ejemplo, caseína.

30 Las formulaciones de poliisocianato de la invención se adicionan a los agentes de recubrimiento acuosos en general en una cantidad de 1 a 25, preferentemente de 2,5 a 20 % en peso, respecto del contenido de sólidos del agente de recubrimiento.

Se aplican al sustrato de manera conocida aspergiendo, por ejemplo, en una cantidad de 5 a 50 g de sólido /m².

35 Dispersiones adecuadas de homo- y copolímeros de monómeros olefinicamente insaturados son, por ejemplo, dispersiones conocidas de por sí de homo o copolímeros a base de ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 2 a 18, preferentemente 2 a 4 átomos de carbono, tal como principalmente acetato de vinilo, opcionalmente con hasta 70 % en peso respecto de la cantidad total de monómeros insaturados olefinicamente, de otros monómeros insaturados olefinicamente y/o de homo- o copolímeros de ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes con 1 a 18, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, como principalmente (met)acrilatos de metilo, etilo, propilo, hidroxietilo o hidroxipropilo, opcionalmente junto con hasta un 70 % en peso de otros monómeros olefinicamente insaturados y/o

40 copolímeros de butadieno-estireno con un contenido de butadieno de aproximadamente 20 a 60 % en peso y/o de otros dieno-polímeros o -copolímeros como polibutadieno o polímeros mixtos de butadieno con otros monómeros olefinicamente insaturados como, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo y/o dispersiones acuosas de polímeros o copolímeros del 2-clorobutadieno-1,3, opcionalmente con otros monómeros insaturados olefinicamente del tipo nombrado arriba a manera de ejemplo, por ejemplo de un contenido de cloro de aproximadamente 30 a 40

45 % en peso, principalmente de un contenido de cloro de aproximadamente 36 % en peso.

Se prefieren dispersiones acuosas de copolímeros de 90 a 99,5 % en peso de acrilatos o metacrilatos de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C y 0,5 a 10 % en peso, en cada caso respecto del copolímero de acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo con 2 a 20 átomos de C en el residuo de hidroxialquilo, como acrilato o metacrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo. Tales dispersiones son conocidas de por sí y pueden prepararse de

50 manera usual mediante polimerización en emulsión (véase Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie (Métodos de la química orgánica), 4. Edición, volumen E 20, páginas 217 y siguientes).

Dispersiones acuosas de poliuretano, que son adecuadas, son aquellas del tipo conocido de por sí, tal como se describen, por ejemplo, en US-A 3 479 310, GB-A 1 076 688, 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 Las dispersiones acuosas empleadas pueden contener los adyuvantes y aditivos usuales. Estos incluyen, por ejemplo, materiales de relleno o carga, tales como harina de cuarzo, arena de cuarzo, ácido silícico altamente disperso, espato pesado o barita, carbonato de calcio, creta o tiza, dolomita o talco, los cuales se emplean con frecuencia junto con surfactantes naturales como, por ejemplo, polifosfatos tales como hexametáfosfato de sodio, ácido naftalinsulfónico, sales de ácido poliacrílico de amonio o de sodio, en cuyo caso los surfactantes se adicionan en general en cantidades de 0,2 a 0,6 % en peso, respecto del material de carga.

10 Otros agentes adyuvantes adecuados son, por ejemplo, en cantidades de 0,01 a 1 % en peso, respecto de la dispersión, agentes espesantes orgánicos a adicionar como, por ejemplo, derivados de celulosa, alginatos, almidones o derivados de almidón o ácido poliacrílico; o en cantidades de 0,05 a 5 % en peso, respecto de la dispersión, agentes espesantes inorgánicos a adicionar como bentonita, por ejemplo.

15 Para la conservación, a las dispersiones también pueden adicionarse fungicidas. Estos se emplean en general en cantidades de 0,02 a 1 % en peso, respecto de la dispersión. Fungicidas adecuados son, por ejemplo, derivados de fenol y de cresol o compuestos órgano-estánicos.

Substratos para impregnar son, por ejemplo, fibras sintéticas o no sintéticas o sus telas tejidas o no tejidas.

20 Las mezclas de acuerdo con la invención pueden dispersarse en forma de partículas muy finas en dispersiones acuosas. Las dispersiones obtenidas son muy estables durante el almacenamiento. Además, se requieren menos cantidades de adición del poliisocianato que puede emulsionarse en agua para ajustar las propiedades deseadas de la dispersión o para lograrlas durante la aplicación.

25 Las mezclas de la invención pueden proveerse, por supuesto, con agentes auxiliares y aditivos de la tecnología de las lacas. Estos incluyen, por ejemplo, antiespumantes, espesantes, agentes de control de flujo, pigmentos, emulsionantes, adyuvantes de dispersión y también solventes. La viscosidad de procesamiento deseada se ajusta adicionando agua.

Para preparar las dispersiones son suficientes, en la mayoría de los casos, técnicas sencillas de preparación de emulsiones, por ejemplo, con un mezclador mecánico, o muchas veces también una mezcla sencilla, a mano, de ambos componentes, para lograr dispersiones con muy buenas propiedades. Por supuesto, también pueden emplearse técnicas de mezclado con energía de corte superior, como por ejemplo dispersión por chorro.

30 Los productos de recubrimiento que contienen mezclas de la invención pueden emplearse principalmente como imprimaciones, materiales de carga, lacas pigmentadas de cubierta y lacas transparentes en el sector de reparación de automóviles o de pintura de vehículos de gran tamaño. Particularmente son adecuados los productos de recubrimiento para aplicaciones en las que se requiere una seguridad de aplicación particularmente alta, resistencia a la intemperie, propiedades ópticas, resistencia a solventes, productos químicos y al agua, como en la pintura para
35 reparación de automóviles y pintura de grandes vehículos.

40 Los productos de recubrimiento que contienen las mezclas de la invención pueden aplicarse según los más diversos métodos de aspersión, como por ejemplo métodos de aspersión a presión de aire, sin aire (airless) o electrostáticos usando dispositivos de aspersión mono- o bi-componentes, pero también atomizando, emplasteciendo, aplicando con rasqueta, con cepillo, con rodillo, mediante apisonamiento, por fundición, por laminación, por inyección a molde o coextrusión.

El secado y curado de los recubrimientos se efectúa en general en condiciones normales de temperatura, es decir sin calentar el recubrimiento. Sin embargo, las mezclas de la invención también pueden usarse para preparar recubrimientos que después de la aplicación se secan y se curan a temperatura elevada, por ejemplo a 40 - 250°C, preferentemente 40 - 150°C y principalmente a 40 a 100°C.

45 Si bien en algunas publicaciones que tienen como objeto la preparación de poliisocianatos capaces de emulsionarse en agua, por ejemplo en las DE-A1 40 01 783, EP-A2 206 059, EP-A2 486 881, EP-A1 540 985 o DE-A1 199 58 170, se nombran mezclas de isocianuratos y/o biuretos del 1,6-diisocianatohexano (HDI) e isocianuratos del 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (IPDI) con emulsionantes dentro de una larga lista de isocianatos de partida adecuados, la persona experta en la materia no podía inferir de ninguna de las publicaciones nombradas
50 arriba ninguna indicación concreta de que las mezclas de la invención mostrarían una dureza mejorada, un incremento mejorado de dureza y una capacidad fácil, simultánea, de emulsionarse. Además, las mezclas de la invención muestran un "tiempo en olla" superior, frente al estado de la técnica; es decir, el lapso de tiempo en el que

después de mezclar todos los componentes la fórmula permanece capaz de procesarse y no se separa ni cura antes de tiempo, por ejemplo.

Los siguientes ejemplos deben ilustrar las propiedades de la invención pero sin restringirla.

Ejemplos

- 5 Como "partes" entiéndase en este documento, si no se indica nada diferente, "partes en peso".

Ensayos

Todas las muestras se ensayaron en la formulación que se indica abajo:

Dispersión de aglutinante

10	240 T	Daotan® 1225 (empresa Solutia)
	119 T	Plusaqua® V 608 (empresa Omya)
	310 T	agua destilada
	18 T	Fluorad® FC 430 (empresa 3M)
	9 T	AMP 90 (empresa Angus Chemie)

- 15 A una parte de esta dispersión de aglutinante se adicionó revolviendo una parte del poliisocianato (los datos se refieren a las partes en peso no volátiles).

La emulsión preparada se aplicó con una rasqueta de 200 µm sobre una lata de metal desengrasada y se deja evaporar por 20 minutos a temperatura ambiente, antes de que la lata de metal se horneara en un horno de gradiente durante 30 minutos. Las latas preparadas se almacenaron antes del ensayo por 24 horas en un clima normal (50% de humedad de aire, 23°C). Después se midió la dureza de la película de la laca por medio de un ensayo de amortiguamiento de péndulo de conformidad con DIN 53157 (dureza König). Se indican valores de medida en oscilaciones de péndulo (cuanto más alto la cantidad de oscilaciones de péndulo, tanto más dura es la película de laca).

Isocianato A1:

- 25 HDI-isocianurato con un contenido de NCO de 22,2% y una viscosidad a 23°C de 2,8 Pas

Isocianato A2:

HDI-biureto con un contenido de NCO de 22,0 % y una viscosidad a 23°C de 6,4 Pas

Isocianato B:

IPDI-isocianurato con un contenido de NCO de 17,2% (Vestanat® T 1890/100 de Degussa)

- 30 Abreviaturas:

HDI	Diisocianato de hexametileno
IPDI	diisocianato de isoforona
PC	Carbonato de propileno
T	Partes en peso

35

Ejemplo I: isocianato A1 hidrof়ilizado, isocianato B no hidrof়ilizado

Ejemplo 1 - isocianato A1 hidrof়ilizado = isocianato a1

40 A 3560 g (18,8 eq NCO) de isocianato A1 se adicionaron 600,5 g (1,20 mol) de un poli(óxido de etileno) monofuncional, preparado iniciado en metanol, de masa molecular 500. Después de 3 h a temperatura ambiente se obtiene isocianato hidrof়ilizado a1 con un contenido de NCO de 17,1 % y una viscosidad de 2,4 Pas. El isocianato a1 puro obtenido puede emulsionarse bien, a decir verdad, en agua y da como resultado una emulsión de partículas finas, pero tiene un incremento lento de dureza y una dureza final baja. Isocianato a1 se mezcla con isocianato B a 100°C en las proporciones indicadas en la tabla 1. Las mezclas obtenidas pueden emulsionarse bien en agua, como

el isocianato a1, revolviendo sencillamente y dan como resultado emulsiones de partículas finas, pero tienen incrementos más rápidos de dureza y durezas finales superiores (tabla 2).

Tabla 1: Isocianato A1 hidrofiliado, Isocianato B no hidrofiliado

Ejemplo No. 1	Isocianato a1 (% en peso)	Isocianato B (% en peso)	Contenido de NCO (%)
1	85	15	16,8
2	75	25	16,9
3	70	30	16,9
Comparación, C	100	-	16,8

5 Tabla 2: Incremento de dureza y dureza final de los ejemplos 1.1 a 1.3 y comparación

Temperatura de horneado. [°C]	Oscilación de péndulo			
	1.1	1.2	1.3	V
60	37	41	41	32
70	54	58	60	47
80	76	74	91	62
90	81	98	104	72
100	105	115	122	81
110	106	119	125	83
120	107	122	127	86

Ejemplo II: Isocianato A1 y B hidrofiliados

Ejemplo 2

Isocianato B hidrofiliado libre de solventes = isocianato b1

- 10 A 6,7 g (0,007 mol) de un poli(óxido de etileno) monofuncional, iniciado en metanol, de una masa molecular de 1000 se adicionaron 60 g (0,246 eq NCO) de isocianato B y se revolvió a 80 min a 130°C. Luego se enfrió a temperatura ambiente. Se obtiene un poliisocianato (= b1) sólido con un contenido de NCO de 15,2 %. El isocianato hidrofiliado puro b1 puede emulsionarse en agua solo aplicando un considerable esfuerzo mecánico para producir una emulsión blanca, de partículas gruesas.
- 15 Preparando una mezcla de isocianato a1 del ejemplo 1 y b1 a 100°C se obtiene un producto capaz de emulsionarse fácilmente, el cual muestra una mejor capacidad de emulsionarse y buenas propiedades respecto de la dureza de la laca.

Tabla 3: Isocianatos A1 y B hidrofiliados

Ejemplo No. 2	Isocianato a1 (% en peso)	Isocianato b1 (% en peso)	Contenido de NCO (%)
1	95	5	16,5
2	85	15	16,6
3	75	25	17,0
4	70	30	17,1
Comparación, C	100	-	16,4

20 Tabla 4: Incremento de dureza y dureza final de los ejemplos 2.1 a 2.4 y comparación

Temperatura de horneado. [°C]	Oscilación de péndulo				
	2.1	2.2	2.3	2.4	V
60	24	28	32	42	26
70	39	58	53	62	40
80	55	72	70	76	50
90	62	80	73	94	58
100	69	91	85	107	67
110	71	94	96	109	70
120	72	96	100	111	73

Ejemplo III: Isocianato A2 hidrofilizado e isocianato B no hidrofilizado**Ejemplo 3**

Isocianato A2 hidrofilizado = isocianato a2

- 5 A 800 g (4,19 eq NCO) de isocianato A2 se adicionaron 126,3 g (0,25 mol) de un poli(óxido de etileno) monofuncional, iniciado en metanol, de una masa molecular 500. Después de 3 h a 70°C se obtiene isocianato a2 hidrofilizado con un contenido de NCO de 17,2 % y una viscosidad de 6,3 Pas. El isocianato a2 puro obtenido puede emulsionarse bien en agua, pero muestra solo propiedades de baja dureza de laca.

Preparando una mezcla de isocianato a2, isocianato B y carbonato de propileno se obtiene un producto capaz de emulsionarse en agua, el cual tiene una dureza de laca esencialmente superior al a2 puro.

- 10 Tabla 5: Isocianato A2 hidrofilizado, Isocianato B no hidrofilizado

Ejemplo 3	Isocianato a2 (% en peso)	Isocianato B (% en peso)	PC (% en peso)	Contenido de NCO (%)
1	64	16	20	13,5
2	72	8	20	13,1
Comparación, C	80	-	20	13,4

Tabla 6: Incremento de dureza y dureza final de los ejemplos 3.1 a 3.2 y comparación

Temperatura de horneado. [°C]	Oscilación de péndulo		
	3.1	3.2	V
60	11	16	10
70	32	30	30
80	55	53	52
90	76	74	62
100	96	85	69
110	96	89	72
120	109	92	88

Ejemplo IV: Isocianato A2 hidrofilizado e isocianato B hidrofilizado.

- 15 **Ejemplo 4**

Isocianato B hidrofilizado, que contiene solvente = isocianato b2

- 20 14 g (0,014 mol) de un poli(óxido de etileno) monofuncional, iniciado en metanol, de una masa molecular 1000, se adicionaron a 125 g (0,51 eq NCO) de isocianato B, disueltos en 53,6 g de Solvesso® 100 (aproximadamente 28 % en peso). Se dejó revolviendo por 3 h a 85°C y después de enfriar se obtuvo una pasta turbia, viscosa, con un contenido de NCO de 11% de isocianato b2, el cual puede transferirse a una emulsión acuosa, de partículas gruesas, con un esfuerzo mecánico considerable.

Preparando una mezcla de isocianato a2 del ejemplo 3, isocianato b2 y carbonato de propileno se obtuvieron productos capaces de emulsionarse en agua, los cuales tienen propiedades de dureza de laca esencialmente mejores que el a2 puro y muestran una capacidad de emulsionarse mejorada frente a b2 puro.

- 25 Tabla 7: Isocianatos A2 y B hidrofilizados

Ejemplo No. 4	Isocianato a2 (% en peso)	Isocianato b2 (% en peso)	Carbonato de propileno (% en peso)	Contenido de NCO (%)
1	56	24	20	12,5
2	64	16	20	12,7
Comparación, C	80	-	20	13,7

Tabla 8: Incremento de dureza y dureza final de los ejemplos 4.1 y 4.2 y comparación

Temperatura de horneado. [°C]	Oscilación de péndulo		
	4.1	4.2	V
60	18	18	10
70	24	33	30
80	45	49	52
90	65	67	62
100	86	85	69
110	97	98	72
120	105	98	88

REIVINDICACIONES

1. Mezclas que contienen
 - (A) un isocianurato y/o un biureto del 1,6-diisocianathexano (HDI),
 - (B) un isocianurato del 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (IPDI),
 - 5 (C) al menos un emulsionante y
 - (D) opcionalmente solventes,en las que los emulsionantes (C) pueden obtenerse mediante reacción de al menos una parte de los compuestos (A) y/o (B) con un componente (C1), que contiene al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato y al menos un grupo hidrofílico.
- 10 2. Mezclas según la reivindicación 1, que contienen en forma libre de solvente
 - (A) 40 - 90 % en peso,
 - (B) 5 - 60 % en peso y
 - (C1) 5 - 40 % en peso,donde la suma de (A), (B) y (C1) da como resultado 100 % en peso y el isocianato (A) y/o (B) preparado para la
- 15 preparación del emulsionante (C), cada uno, se calcula conjuntamente.
3. Mezclas según la reivindicación 2, caracterizadas porque el componente (C1) contiene al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato y al menos un grupo hidrofílico no iónico.
4. Mezclas según la reivindicación 2, caracterizadas porque el componente (C1) es al menos un poliéter-alcohol de poli(óxido de alquileo) que puede obtenerse mediante reacción de al menos un alcohol alifático saturado, que tiene
- 20 1 a 4 átomos de carbono en el residuo alquilo, con óxido de etileno, óxido de propileno o sus mezclas.
5. Mezclas según la reivindicación 4, caracterizadas porque el poliéter-alcohol de poli(óxido de alquileo) tiene en promedio estadístico 5 a 35 unidades de óxido de etileno por molécula.
6. Mezclas según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque como solventes (D) se usa un éster de ácido carbónico o lactona.
- 25 7. Mezclas según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el solvente está contenido en cantidades de hasta 60 % en peso respectivo de la mezcla total.
8. Dispersión polimérica que contiene una mezcla según una de las reivindicaciones precedentes.
9. Composición de recubrimiento que contiene una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 7 o una dispersión polimérica según la reivindicación 8.
- 30 10. Método para recubrir sustratos, caracterizado porque se emplea una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 7 como producto de recubrimiento.
11. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 7 como producto de recubrimiento para madera, enchape de madera, cartulina, cartón, textil, cuero, tela no tejida, superficies sintéticas, vidrio, cerámica, materiales minerales de construcción, metales o metales recubiertos.