



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 560**

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: **03793633 .3**

96 Fecha de presentación : **24.07.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1530604**

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

54

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

30

Prioridad: **15.08.2002 DE 102 38 148**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.11.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.11.2011

73

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

72

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

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 367 560 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

La invención se refiere a isocianatos emulsificables en agua con capacidad mejorada para emulsificar y elevada dureza de los revestimientos obtenidos con éstos, método para su producción y empleo.

- 5 Los poliisocianatos emulsificables en agua son dispersiones poliméricas adicionadas como agentes de entrelazamiento y tienen múltiples descripciones en la literatura. La capacidad para emulsificar en agua se alcanza mediante mezcla de los poliisocianatos con emulsificantes, los cuales son obtenidos mediante reacción de los poliisocianatos con moléculas hidrofílicas.
- 10 Como moléculas hidrofílicas se emplean muchas veces moléculas hidrofílicas no iónicas como óxido de polialquilenol-alcoholes.
- 15 EP-A2 206 059 describe preparaciones de poliisocianato dispersables en agua a partir de un poliisocianato alifático y el producto de reacción de un poliisocianato alifático con un polialquilenol no iónico mono o polivalente con por lo menos una cadena de poliéter que exhibe por lo menos 10 unidades de óxido de etileno, como emulsificante. Para poliisocianatos adecuados se indican enormes listas de diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos, particularmente preferidos isocianuratos y biurets a base de 1,6-diisocianohexano (HDI) y/o isocianuratos a base de 1-isociano-3,5,5-trimetil-5-isocianometil-ciclohexano (IPDI).
- 20 EP-A1 540 985 describe así mismo mezclas de poliisocianato, sin embargo aquí exhiben las cadenas de poliéter un contenido promedio de 5,0 a 9,9 unidades de óxido de etileno.
- 20 EP-A2 486 881 describe preparaciones de poliisocianato alifáticas no acuosas a partir de una lista de poliisocianatos alifáticos y una cantidad que garantiza dispersabilidad del poliisocianato alifático de un producto de reacción de un diisocianato alifático o aromático y polialquilenol mono o polivalente con por lo menos 8 unidades de óxido de etileno en la cadena de poliéter.
- 25 DE-A1 199 58 170 describe mezclas de poliisocianato dispersables en agua modificadas con poliéter, que son modificadas con óxido de polialquilenol-polieteralcoholes monovalentes. Se prefieren muy particularmente poliisocianatos o mezclas de poliisocianato con estructura de isocianurato a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianodiciclohexilmetano.
- 30 DE-A1 198 22 890 describe sistemas acuosos de revestimiento de poliuretano de dos componentes, cuyos componentes endurecedores de óxido de polialquilenol-polieteralcoholes y grupos isocianato alifáticos y/o cicloalifáticos unidos, preferiblemente estructuras de isocianurato a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianodiciclohexilmetano, son producidos bajo condiciones de producción de alofanato. El enlace predominante de cadenas de poliéter a los grupos alofanato es conocido también a partir de la DE-A1 198 47 077.
- Como emulsificantes no iónicos se describen también poliisocianatos modificados con polivinilpirrolidona (EPA2 754 713).
- 35 Como elementos estructurales que tienen actividad dispersable encuentran empleo también éteres de óxido de polialquilenol que contienen grupos ácido carboxílico, como se describe en DE-A1 100 07 820 y DE-A1 41 13 160, o polieteresteralcoholes (EP-A1 728 785).
- DE-A1 40 01 783 describe mezclas de poliisocianato, que para la dispersabilidad contienen grupos carboxilo unidos químicamente, en un contenido de uretdiona de 1 a 23 % en peso.
- 40 Además se describen como emulsificantes compuestos que contienen grupos carboxilo (EP-A2 548 669), grupos amino terciarios y/o 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).
- Es una desventaja de las mezclas de poliisocianato descritas que ellas no satisfacen estos requerimientos, que son puestos en la dureza de los revestimientos obtenibles con ellas.
- 45 Para el mejoramiento de la dispersabilidad, los isocianatos emulsificables en agua pueden ser disueltos en solventes orgánicos como por ejemplo ésteres de ácido carbónico o lactonas, como se describe en EP-A 697 424.

A partir de "Lackharze" (Ed. D. Stoye y W. Freitag, Hanser 1996, p. 195) se sabe que frecuentemente se usan trimerizados de IPDI, los cuales otorgan a las resinas de laca una dureza comparativamente alta hasta la fragilidad, en mezclas con derivados de HDI, para reducir la dureza.

El usuario requiere las siguientes propiedades de un isocianato emulsificable en agua:

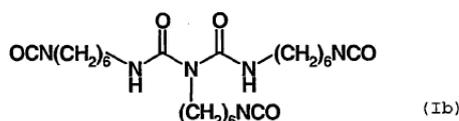
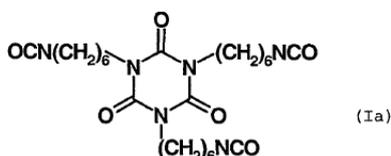
- 5 1. El isocianato debería ser fácilmente emulsificable; es indeseado el empleo forzoso de equipos sofisticados como por ejemplo órganos de agitación con alto corte.
2. La emulsión debería ser muy fina puesto que de otro modo pueden tener lugar por ejemplo alteraciones como por ejemplo del brillo o enturbiamientos.
3. En revestimientos frecuentemente es indeseada una alta dureza final.
- 10 4. La dureza final debería ser alcanzada tan rápido como fuera posible.

Fue objetivo de la presente invención poner a disposición poliisocianatos emulsificables en agua, que mostraran mejoradas propiedades de capacidad de emulsificación y con las cuales puedan producirse revestimientos con alta dureza, rápido incremento de la dureza y al mismo tiempo capacidad mejorada para emulsificar.

El objetivo fue logrado mediante mezclas que contienen

- 15 (A) un isocianurato y/o biuret del 1,6-diisocianohexano (HDI),
- (B) un isocianurato del 1-isociano-3,5,5-trimetil-5-isocianometil-ciclohexano (IPDI),
- (C) por lo menos un emulsificante obtenible mediante reacción de por lo menos un diisocianato (C2) elegido de entre tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianociclohexano, 4,4'-di(isocianociclohexil)metano, trimetilhexanodiisocianato, tetrametilhexanodiisocianato, 1-isociano-3,3,5-trimetil-5-(isocianometil)ciclohexano (IPDI), 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato y sus mezclas de isómeros, tetrametilxililendiisocianato, p-xililendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-diisocianodifenilmetano con por lo menos un componente (C1), que contiene por lo menos un grupo que es reactivo frente a grupos isocianato y por lo menos un grupo hidrofílico, y
- (D) dado el caso, solvente.
- 25 Las mezclas acordes con la invención muestran fácil capacidad de emulsificar, conducen a una emulsión estable y finamente particulada y los revestimientos obtenibles con ellas muestran una rápida elevación de la dureza y una alta dureza final.

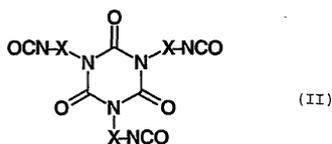
- 30 Los poliisocianatos (A) son isocianuratos (A1) y/o biurets (A2) del 1,6-diisocianohexano (HDI). Esto abarca de acuerdo con la invención aquellos poliisocianatos, que contienen por lo menos 50 % en peso, preferiblemente por lo menos 66%, particularmente preferido por lo menos 75%, muy particularmente preferido por lo menos 85 % y en particular por lo menos 95 % en peso de compuestos de la fórmula (Ia) y/o (Ib),



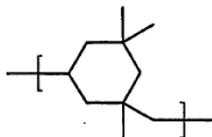
así como sus homólogos mayores.

La composición de los poliisocianatos, por consiguiente por ejemplo las fracciones de isocianuratos y/o biurets y sus homólogos mayores, así como la funcionalidad promedio son determinados en este escrito mediante cromatografía de permeación de gel con poliestireno como estándar y tetrahidrofurano como eluyente.

- 5 Los poliisocianatos (B) son isocianuratos del 1-isociano-3,5,5-trimetil-5-isocianometil-ciclohexano (IPDI). De acuerdo con la invención esto incluye aquellos poliisocianatos, que contienen por lo menos 50 % en peso, preferiblemente por lo menos 66%, particularmente preferido por lo menos 75%, muy particularmente preferido por lo menos 85 % y en particular por lo menos 95 % en peso del compuesto de la fórmula (II),



donde X representa,



10

así como sus homólogos mayores.

- 15 De acuerdo con la invención son adecuados como emulsificantes (C) aquellos compuestos que son obtenibles mediante reacción de por lo menos un diisocianato (C2) con por lo menos uno, preferiblemente 1 a 2, particularmente preferido un componente (C1), que contiene por lo menos un grupo que es reactivo frente a grupos isocianato y por lo menos un grupo hidrofílico. En lo que sigue, (C1) es definido como "hidrófilo".

Los grupos reactivos frente a grupos isocianato son por ejemplo grupos hidroxilo (-OH), grupos amino no sustituidos o monosustituidos o grupos mercapto (-SH), preferiblemente grupos hidroxilo.

Los emulsificantes (C) contienen el componente (C1), por lo tanto por regla general se ligan químicamente.

- 20 El componente (C1) puede ser por ejemplo aquellos compuestos, como se conocen en el estado de la técnica, por ejemplo del estado de la técnica mencionada al principio.

En particular estos compuestos pueden ser, aquellos que contienen por lo menos un grupo que es reactivo frente a grupos isocianato y

- (C1a) por lo menos un grupo catiónico hidrofílico,
- (C1b) por lo menos un grupo aniónico hidrofílico o
- 25 - (C1c) por lo menos un grupo no iónico hidrofílico.

Los compuestos preferidos (C1) contienen 1 a 3 grupos reactivos frente a grupos isocianato y 1 a 3 grupos hidrofílicos, particularmente preferido 1 a 2 grupos reactivos frente a grupos isocianato y 1 a 2 grupos hidrofílicos y muy particularmente preferido un grupo que es reactivo frente a grupos isocianato y un grupo hidrofílico.

- 30 Los compuestos (C1a) contienen por lo menos un grupo que es reactivo frente a grupos isocianato y por lo menos un grupo catiónico o un grupo hidrofílico que puede ser transformado en catiónico y son por ejemplo aquellos descritos en la EP-A1 582 166, allí particularmente de p. 5, línea 42 a p. 8, línea 22 y en particular de p. 9, línea 19 a p. 15, línea 34, o en la EP-A1 531 820, allí particularmente de p. 3, línea 21 a p. 4, línea 57 o en DE-A1 42 03 510, allí particularmente de p. 3, línea 49 a p. 5, línea 35. En el marco de la presente manifestación, se hace aquí referencia expresa a estos escritos.

- 35 Los compuestos (C1b) contienen por lo menos un grupo que es reactivo frente a grupos isocianato y por lo menos un grupo aniónico o un grupo hidrofílico que puede ser transformado en grupo aniónico y son por ejemplo aquellos como se describen en la EP-A1 703 255, allí particularmente de p. 3, línea 54 a p. 4, línea 38, en la DE-A1 197 24

199, allí particularmente de p. 3, línea 4 a línea 30, en la DE-A1 40 10 783, allí particularmente de p. 3, línea 3 a línea 40, en la DE-A1 41 13 160, allí particularmente de p. 3, línea 63 a p. 4, línea 4 y en la EP-A2 548 669, allí particularmente de p. 4, línea 50 a p. 5, línea 6. En el marco de la presente manifestación, se hace aquí referencia expresa a estos escritos.

- 5 Los compuestos (C1c) contienen por lo menos un grupo que es reactivo frente a grupos isocianato y por lo menos un grupo no iónico hidrofílico y son por ejemplo aquellos como se describen en EP-A2 754 713, allí particularmente de p. 3, línea 31 a 51, en EP-A2 206 059, allí particularmente de p. 8, línea 33 a p. 9, línea 26, en EP-A2 486 881, allí particularmente de p. 2, línea 42 a 54, en EP-A1 540 985, allí particularmente de p. 4, línea 43 a 58, en EP-A1 728 785, allí particularmente de p. 4, línea 55 a p. 5, línea 54, en EP-A1 959 115, allí particularmente de p. 4, línea 23 a 46, en DE-A1 199 58 170, allí particularmente de p. 4, línea 22 a 48 y en DE-A1 100 07 820, allí particularmente de p. 4, línea 10 a p. 5, línea 12. En el marco de la presente manifestación, se hace aquí referencia expresa a estos escritos.

Preferiblemente los hidrófilos (C1) son compuestos (C1c), que contienen por lo menos un grupo que es reactivo frente a grupos isocianato y por lo menos un grupo hidrofílico no iónico.

- 15 Son hidrófilos (C1c) particularmente preferidos los óxidos de polialquilenopolieteralcoholes, que son obtenibles mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas.

Son moléculas iniciadoras adecuadas para la producción de óxidos de polialquilenopolieteralcoholes monovalentes los compuestos de tiol, monohidroxicompuestos de la fórmula general



- 20 o monoaminas secundarias de la fórmula general



en las cuales

- 25 R^1 , R^2 y R^3 significan independientemente uno de otro en cada caso alquilo C_1-C_{18} , alquilo C_2-C_{18} dado el caso interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o grupos imino sustituidos o no sustituidos, arilo C_6-C_{12} , cicloalquilo C_5-C_{12} o un heterociclo de 5 a 6 miembros que contiene átomos de oxígeno, nitrógeno, y/o azufre o R^2 y R^3 forman juntos un anillo insaturado, saturado o aromático y dado el caso interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos, donde en cada caso los mencionados radicales pueden ser sustituidos por grupos funcionales arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos.

- 30 Preferiblemente R^1 es alquilo C_1- a C_4 , es decir metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o tert-butilo, se prefiere particularmente que R^1 sea metilo.

- 35 Por ejemplo, moléculas iniciadoras monovalentes adecuadas pueden ser monoalcoholes saturados como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los isómeros pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, ciclopentanol, los isómeros metilciclohexanoles o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano, o tetrahidrofurfuralcohol; alcoholes insaturados como alilalcohol, 1,1dimetil-alilalcohol u oleilalcohol, alcoholes aromáticos como fenol, los isómeros cresoles o metoxifenoles, alcoholes aralifáticos como bencilalcohol, anisalcohol o alcohol cinámico; monoaminas secundarias como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, diisobutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitlohexilamina, aminas heterocíclicas
- 40 secundarias como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol, así como aminoalcoholes como 2-dimetilaminoetanol, 2-dietilaminoetanol, 2-diisopropilaminoetanol, 2-dibutilaminoetanoi, 3-(dimetilamino)-1-propanol o 1(dimetilamino)-2-propanol.

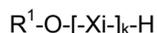
- 45 Para la reacción de alcoxilación son óxidos de alquilenos adecuados óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de iso-butileno, viniloxirano y/u óxido de estireno, los cuales pueden ser empleados en cualquier orden o también en mezcla para la reacción de alcoxilación. Son óxidos de alquilenos preferidos óxido de etileno, óxido de propileno y sus mezclas, se prefiere particularmente óxido de etileno.

Son compuestos (C1c) preferidos los polieteralcoholes a base de óxido de polialquilenopolieteralcoholes, en cuya producción se emplearon como molécula iniciadora alcoholes alifáticos o cicloalifáticos saturados del tipo mencionado arriba. Son muy particularmente preferidos aquellos a base de óxidos de polialquilenopolieteralcoholes,

que fueron producidos empleando los alcoholes alifáticos saturados con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo. Se prefieren en particular óxidos de polialquilenopolieteralcoholes iniciados con metanol.

Los óxidos de polialquilenopolieteralcoholes monovalente exhiben en promedio estadístico por regla general 5 a 35, preferiblemente 7 a 30, particularmente preferido 7 a 25, muy particularmente preferido 10 a 22 unidades de óxido de alquileo por molécula, en particular 10 a 22 unidades de óxido de etileno.

Con ello, son polieteralcoholes (C1c) preferidos los compuestos de la fórmula



donde

R^1 tiene los significados arriba mencionados t,

10 k representa un número entero de 5 a 35, preferiblemente 7 a 30, particularmente preferido 7 a 25 y en particular 10 a 22 y cada Xi para $i = 1$ a k puede ser elegido independientemente uno y otro de entre el 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 $-CHPh-CH_2-O-$, preferiblemente entre el grupo $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, y particularmente preferido $-CH_2-CH_2-O-$ donde Ph representa fenilo y Vin representa vinilo.

15 Los polieteralcoholes pueden contener como componentes estructurales hidrofílicos aún cantidades secundarias de otros compuestos con grupos aniónicos o catiónicos reactivos frente a grupos isocianato, por ejemplo con grupos carboxilato, sulfonato o amonio. Sin embargo, esto es poco preferido.

20 Los diisocianatos (C2) son elegidos de acuerdo con la invención de entre el grupo compuesto por tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianociclohexano, 4,4'-di(isocianociclohexil)metano, trimetilhexanodiisocianato, tetrametilhexanodiisocianato, 1-isociano-3,3,5-trimetil-5-(isocianometil)ciclohexano, 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato y sus mezclas de isómeros, tetrametilxililendiisocianato, p-xililendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-diisocianodifenilmetano, así como una mezcla de por lo menos dos de estos diisocianatos. Sin embargo se prefiere la reacción de uno de éstos componentes o bien de una mezcla de isómeros.

25 Son particularmente preferidos hexametilendiisocianato, 4,4'-di(isocianociclohexil)metano, 1-isociano-3,3,5-trimetil-5-(isocianometil)ciclohexano, tetrametilxililendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-diisocianodifenilmetano y 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato y sus mezclas de isómeros, son muy particularmente preferidos hexametilendiisocianato, 1-isociano-3,3,5-trimetil-5-(isocianometil)ciclohexano y 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato y en particular 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato y sus mezclas de isómeros.

30 Los diisocianatos están presentes como monómeros por regla general en por lo menos 75 % molar, preferiblemente en por lo menos 85 % molar, particularmente preferido en por lo menos 90 y muy particularmente preferido en por lo menos 95 % molar.

Para la reacción de los diisocianatos (C2) con los compuestos reactivos frente a isocianato (C1) se emplea comúnmente 60 a 120, preferiblemente 80 a 120, particularmente preferido 90 a 110 y en particular 100 % molar de grupos que son reactivos frente a isocianato en (C1), por mol de grupos isocianato en (C2).

35 Para la producción del componente eficaz como emulsificante (C) reaccionan mutuamente los componentes de partida (C1) y (C2) a temperaturas de 40 a 180°C, preferiblemente 50 a 150°C, respetando las relaciones molares mencionadas.

Por regla general la duración de la reacción es de 10 min a 5 horas, preferiblemente 15 min a 4 horas, particularmente preferido de 20 a 180 min y muy particularmente preferido 30 a 120 min.

40 Para acelerar la reacción pueden emplearse así mismo catalizadores adecuados.

Con esto, se trata de catalizadores comunes conocidos para este propósito, por ejemplo de carboxilatos metálicos, quelatos metálicos o aminas terciarias del tipo descrito en GB-A-0 994 890, de agentes de adición de grupo alquilo del tipo descrito en la US-A-3 769 318 o de ácidos fuertes como se describen por ejemplo EP-A-0 000 194.

45 Son catalizadores adecuados en particular los compuestos de zinc, como por ejemplo estearato de zinc (II), n-octanoato de zinc (II), 2-etil-1-hexanoato de zinc (II), nafenato de zinc (II) o acetilacetato de zinc (II), compuestos de estaño 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(etilacetoacetato 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, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, ácido fosfórico o ácido perclórico, o cualquier mezcla de estos catalizadores. Son catalizadores adecuados para el método, aunque menos preferidos aquellos como se describe por ejemplo en la EP-A-0 649 866 página 4, línea 7 a página 5, línea 15.
- 5 Son catalizadores preferidos para el método acorde con la invención los compuestos de zinc del tipo mencionado arriba. Se prefiere muy particularmente el empleo de n-octanoato de zinc (II), 2-etil-1-hexanoato de zinc (II) y/o estearato de zinc (II).
- 10 Estos catalizadores se usan en una cantidad, si se usan, de 0,001 a 5 % en peso, preferiblemente 0,005 a 1 % en peso, referido al peso total de los asociados de reacción.
- 15 La poliadición para la producción de la preparación de poliuretano acorde con la invención puede ocurrir de modo particularmente preferido en presencia de sales de cesio, como se describe en las antiguas inscripciones alemanas de patente con el número de referencia 10161156.0 a la 12.12.2001. En ello son sales preferidas de cesio los 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-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_4^{2-}$, $H_2PO_4^-$, 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 a 20.
- 20 En ello son particularmente preferidos los carboxilatos de cesio, en los cuales el anión obedece a las fórmulas $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ así como $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ con n igual a 1 a 20. Las sales de cesio muy particularmente preferidas exhiben como aniones monocarboxilatos de la fórmula general $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, donde n representa los números 1 a 20. Con esto, son de mencionar en particular formiato, acetato, propionato, hexanoato y 2-etilhexanoato.
- Las sales de cesio son empleadas en cantidades de 0,01 a 10 mmol de sal de cesio por kg de carga libre de solvente. Preferiblemente ellas son empleadas en cantidades de 0,05 a 2 mmol 10 mol de sal de cesio por kg de carga libre de solvente.
- 25 Las sales de cesio pueden ser añadidas a la carga en forma sólida, sin embargo se prefiere hacerlo en forma disuelta. Son adecuados como solventes los solventes apróticos o también próticos. Aparte del agua, son particularmente adecuados también alcoholes; son muy particularmente adecuados los polioles, como se emplean por demás como elementos estructurales para poliuretanos, como por ejemplo etano-, propano-, y butanodiolos. El empleo de sales de cesio permite conducir la poliadición bajo condiciones comunes.
- 30 En ello, la adición a la mezcla de reacción puede ocurrir según cualquier método. Así, es posible por ejemplo mezclar el, dado el caso, catalizador que va a ser usado bien sea con el componente de poliisocianato (A), (B), (C2) y/o el componente emulsificante (C1) antes del comienzo de la verdadera reacción. Asimismo, es posible añadirle catalizador a la mezcla de reacción en un punto cualquiera del tiempo durante la reacción o, en el sentido de una conducción de reacción en dos etapas, también a continuación de la formación de uretano, es decir cuando se ha alcanzado el contenido teórico de NCO correspondiente a un rendimiento total de isocianato y grupos hidroxilo.
- 35 En ello, de acuerdo con la invención, el orden de mezcla de los componentes (A), (B) y (C) no es esencialmente crítico, por ejemplo pueden mezclarse mutuamente los componentes simultáneamente, (C) puede estar presente al menos parcialmente y pueden añadirse allí (A) y/o estar presentes al menos parcialmente (B) o (A) o (B), añadirse (C) y añadirse los últimos componentes.
- 40 Puede hacerse seguimiento al transcurso de la fracción mediante por ejemplo determinación por titulación del contenido de NCO. Después de alcanzar el contenido esperado de NCO se interrumpe la reacción. Esto puede ocurrir por conducción térmica pura de la reacción por ejemplo por el enfriamiento de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. En el empleo en catalizador del tipo mencionado se detiene la reacción en general también mediante adición de desactivadores adecuados. Como desactivadores son adecuados por ejemplo ácidos orgánicos o inorgánicos, los correspondientes halogenuros de ácido y agentes de adición de grupo alquilo. Como ejemplo se menciona ácido fosfórico, ácido monocloroacético, ácido dodecylbencenosulfónico, cloruro de benzoilo, sulfato de dimetilo y preferiblemente fosfato de dibutilo así como fosfato de di-2-etilhexilo. Los agentes de desactivación pueden ser empleados en cantidades de 1 a 200 % molar, preferiblemente 20 a 100 % molar, referido a las moles de catalizador.
- 45 Las mezclas resultantes de poliisocianato exhiben por regla general un contenido de NCO de preferiblemente 6,0 a 23,0 % en peso, particularmente preferido de 8,5 a 22,0 % en peso.
- 50

Las mezclas resultantes de poliisocianato exhiben por regla general una viscosidad a 23 °C de preferiblemente 0,2 a 20 Pas, particularmente preferido 0,5 a 8 Pas.

5 Dado el caso, el método puede ser ejecutado en un solvente adecuado, inerte frente a los grupos isocianato (D). Son solventes adecuados por ejemplo los solventes de laca conocidos comunes, como por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de etilenglicolmonometilo o acetato de etiléter, 2-acetato de 1-metoxipropilo, acetato de 3-metoxi-n butilo, acetona, 2-butanona, isobutilmetilcetona, 4 metil-2-pentanona, ciclohexanona, ciclopentanona, tolueno, xileno, clorobenceno, gasolina blanca, aromáticos mayores sustituidos como están por ejemplo en el mercado bajo las denominaciones Solventnaphtha®, Solvesso®, Shellsol®, Isopar®, Nappar® y Diasol®, diacetato de propilenglicol, dietilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldimetiléter, etilacetato de dietilenglicol y acetato de butiléter, 10 N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama así como preferiblemente ésteres de ácido carbónico o lactonas, que son mencionadas en la EP-A1 697 424, p. 4, líneas 4 a 32, particularmente preferidos dimetilcarbonato, dietilcarbonato, 1,2-etilencarbonato y 1,2-propilencarbonato, lactonas como β-propiolactona, γ-butyrolactona, ε-caprolactona y ε-metilcaprolactona, como también cualquier mezcla de tales solventes.

15 También es posible ejecutar la producción de los isocianatos acordes con la invención primero sin solvente y recuperar el producto así obtenido a continuación en un solvente (D).

Las mezclas acordes con la invención contienen en forma libre de solvente preferiblemente

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

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

(C) 5 - 40 % en peso preferiblemente 5 - 50 % en peso,

20 donde la suma de (A), (B) y (C) da 100 % en peso.

Referido a la mezcla total, el solvente (D) puede estar presente en cantidades de 0 a 60 % en peso, preferiblemente en cantidades de 0 a 50 % en peso.

25 Para la producción de dispersiones acuosas, las mezclas acordes con la invención pueden estar dispersas preferiblemente en agua, de modo particularmente preferido las mezclas acordes con la invención se mezclan en dispersiones acuosas.

30 Las preparaciones acordes con la invención de poliisocianatos son adecuadas para la modificación de agentes acuosos de revestimiento (laca, coberturas protectoras) por ejemplo para madera, enchapados de madera, papel, cartulina, cartón, textiles, cuero, fieltro, superficies plásticas, vidrio, cerámica, materiales minerales de construcción como ladrillo moldeado de cemento y placas de fibra de cemento, metales o metales revestidos, pegamentos o agentes de impregnado como por ejemplo para colores, a base de dispersiones acuosas o soluciones de un contenido de materia sólida de 5 a 40 % en peso, preferiblemente de 5 a 20 % en peso. Como agentes de revestimiento entran en consideración los dispersiones acuosas de por sí conocidas de homo- y copolimerizados de monómeros olefinicamente insaturados o poliuretanos o también soluciones de sustancias naturales, como por ejemplo de caseína.

35 Las preparaciones de poliisocianato acordes con la invención son adicionadas en el agente acuoso de revestimiento en general en una cantidad de 1 a 25, preferiblemente de 2,5 a 20 % en peso, referido al contenido de materia seca del agente de revestimiento.

Ellas son aplicadas sobre el sustrato de manera conocida mediante por ejemplo inyección en una cantidad de 5 a 50 g materia seca/m².

40 Las dispersiones adecuadas de homo- y copolimerizados de monómeros olefinicamente insaturados son por ejemplo 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, en particular acetato de vinilo, dado el caso con hasta 70 % en peso referido a la cantidad total del monómero olefinicamente insaturado, de otros monómeros olefinicamente insaturados y/o de homo- o copolimerizados de ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes con 1 a 18, 45 preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono como en particular metil-, etil-, propil, hidroxietil- o hidroxipropil ésteres de ácido (met)acrílico, dado el caso juntos con hasta 70 % en peso de otros monómeros olefinicamente insaturados y/o copolimerizados de butadieno-estireno con un contenido de butadieno de aproximadamente 20 a 60 % en peso y/o de otros dien- polimerizados o copolimerizados como polibutadieno o polimerizados mixtos de butadieno con otros monómeros olefinicamente insaturados como por ejemplo estireno, acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo y/o dispersiones 50 acuosas de polimerizados o bien copolimerizados de 2-clorobutadieno-1,3, dado el caso con otros monómeros

olefinicamente insaturados del tipo arriba mencionado 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.

5 Se prefieren las dispersiones acuosas de copolimerizados de 90 a 99,5 % en peso en peso de acrilatos o metacrilatos de alcanoles que contienen de 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 acrilato o metacrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo. Tales dispersiones son de por sí conocidas y pueden ser producidas de la manera común mediante polimerización por emulsión (ver Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4ª edición, vol. E 20, p.217 y siguientes).

10 Son dispersiones de poliuretano acuosas adecuadas aquellas del tipo de por sí conocido, 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 DEA 2 811 148.

15 Las dispersiones acuosas empleadas pueden contener aditivos y sustancias auxiliares comunes. A estos pertenecen por ejemplo sustancias de relleno, como harina de cuarzo, arena de cuarzo, ácido silícico altamente disperso, barita, carbonato de calcio, tiza, dolomita o talco, los cuales frecuentemente pueden ser empleados junto con humectantes adecuados como por ejemplo polifosfatos como hexametáfosfato de sodio, ácido naftalinosulfónico, sales del ácido poliacrílico de amonio o de sodio, donde el agente humectante es añadido en general en cantidades de 0,2 a 0,6 % en peso, referido al relleno.

20 Otras sustancias auxiliares adecuadas son agentes espesantes orgánicos que van a ser empleados por ejemplo en cantidades de 0,01 a 1 % en peso, referido a la dispersión, 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 a la dispersión, agentes espesantes orgánicos que van a ser empleados como por ejemplo bentonita.

25 También, para la conservación pueden añadirse fungicidas a las dispersiones. Estos se usan en general en cantidades de 0,02 a 1 % en peso, referido a la dispersión. Son fungicidas adecuados por ejemplo fenol y derivados de cresol o compuestos orgánicos de estaño.

Son sustratos para impregnado por ejemplo fibras sintéticas o no sintéticas o bien sus tejidos o fieltros.

30 Las mezclas acordes con la invención pueden ser dispersadas muy finamente en dispersiones acuosas. Las dispersiones obtenidas son muy estables al almacenamiento. Además se requiere poca cantidad adicionada del poliisocianato emulsificable en agua para ajustar las propiedades deseadas de la expresión o bien para alcanzar la aplicación.

Evidentemente las mezclas acordes con la invención pueden ser mezcladas con aditivos y sustancias auxiliares comunes de la tecnología de lacas. A ellos pertenecen por ejemplo antiespumantes, espesantes, sustancias auxiliares del proceso, pigmentos, emulsificantes, agentes dispersantes y también solventes. La viscosidad deseada de elaboración es ajustada mediante la adición de agua.

35 En la mayoría de los casos, para la producción de las dispersiones son suficientes técnicas sencillas de emulsificación como por ejemplo con un agitador mecánico o frecuentemente también una mezcla manual sencilla de los dos componentes, para alcanzar dispersiones con muy buenas propiedades. Evidentemente pueden emplearse también técnicas de mezclado con alta energía de corte, como por ejemplo dispersión por rayos.

40 Los agentes de revestimiento que contienen las mezclas acordes con la invención pueden ser empleados en particular como capas de fondo, rellenos, esmaltes pigmentados de acabado y lacas claras en el ámbito de la reparación de autos o lacado de autos grandes. Son particularmente adecuados los agentes de revestimiento para aplicación, en los cuales se requiera una seguridad de aplicación particularmente alta, estabilidad a las condiciones climáticas exteriores, estabilidad óptica, a los solventes y sustancias químicas, como en la reparación de autos o lacado de autos grandes.

45 Los agentes de revestimiento que contienen las mezclas acordes con la invención pueden ser aplicados según los diferentes métodos de aspersión como por ejemplo métodos de aspersión con aire a presión, sin aire o el electrostático empleando instalaciones de aspersión de uno o dos componentes, pero también mediante atomización, enmasillado, racleado, cepillado, rodado, enrollado, regado, laminado, inyección o coextrusión.

50 El secado y curado de los revestimientos ocurre en general bajo condiciones normales de temperatura, es decir sin calentamiento del revestimiento, sin embargo las mezclas acordes con la invención pueden también ser empleadas

para la producción de revestimientos, los cuales son secados y curados a elevada temperatura después de la aplicación, como por ejemplo a 40 - 250°C, preferiblemente 40 - 150°C y en particular a 40 a 100°C.

5 Aunque en algunas publicaciones que involucran la producción de poliisocianatos emulsificables 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 mencionan, dentro del largos listas de isocianatos de partida adecuados, mezclas de isocianuratos y/o biurets de 1,6-diisocianohexano (HDI) e isocianuratos de 1-isociano-3,5,5-trimetil-5-isocianometil-ciclohexano (IPDI) con emulsificantes, de ninguna de las publicaciones arriba mencionadas el experto pudo sacar alguna evidencia concreta de que las mezclas acordes con la invención muestren una dureza mejorada, una elevación mejorada en la dureza y al mismo tiempo una sencilla capacidad para emulsificar. Además, frente al estado de la técnica, las 10 mezclas acordes con la invención muestran un elevado "tiempo de aplicación", es decir el periodo de tiempo en el cual en una carga después del mezclado, todos los componentes permanecen en capacidad de ser trabajados y por ejemplo no se separan o endurecen prematuramente.

Los siguientes ejemplos deberían ilustrar las propiedades de la invención, sin embargo sin limitarla.

Ejemplos

15 En este escrito se entiende como "partes", cuando no se indica de otro modo, "partes en peso".

Evaluaciones

Todas las muestras fueron probadas en las formulaciones abajo invocadas:

Dispersión de agente ligante

240 T	Daotan® 1225 (compañía Solutia)
20 119 T	Plusaqua® V 608 (compañía Omya)
310 T	agua destilada
18 T	Fluorad® FC 430 (compañía 3M)
9 T	AMP 90 (compañía Angus Chemie)

25 A una parte de este agente ligante se añadió mediante agitación una parte de poliisocianato (los datos se refieren a partes en peso no volátiles).

30 Una emulsión lista fue aplicada con una espátula de 200 µm sobre una placa desengrasada, se le hizo incidir aire por 20 minutos a temperatura ambiente antes de que la placa lacada fuera quemada en un horno de gradiente por 30 minutos. Antes de la evaluación, la lámina lista fue almacenada 24 horas en un clima normal (50% de humedad del aire, 23°C). Después se midió la dureza de la película de laca por medio de la prueba de atenuación de péndulo según DIN 53157 (dureza König). Los valores medidos se indican en oscilaciones de péndulo (cuanto más alto el número de oscilaciones del péndulo mayor es la dureza de la película de laca).

Isocianato A1:

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

Isocianato B:

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

Abreviaturas:

HDI	Hexametildiisocianato
IPDI	Isoforondiisocianato
PC	Propilencarbonato

T partes en peso

Ejemplo 1 - Isocianato hidrofiliado = Poliisocianato a1

5 A 150 g (0,30 mol) de un óxido de polietileno monofuncional iniciado con metanol de número OH 112 se añadieron a 60°C, 26 g (0,146 mol) de una mezcla de 80 partes de 2,4-toluidiisocianato y 20 partes de 2,6-toluidiisocianato y se agitó por 60 min (= c2). El emulsificante así obtenido fue enfriado a 30°C y se agitó dentro del 900 g de isocianato A1. Se obtuvo un poliisocianato emulsificable en agua (= a1) con un contenido de NCO de 18,4 % y una viscosidad 23 °C de 3,0 Pas.

Se mezclaron isocianato a1, isocianato B y carbonato de propileno en las relaciones indicadas en la tabla.

Ejemplo Nr. 1	Isocianato a1 (g)	Isocianato B (g)	PC (g)	Contenido de NCO (%)
1	28	5	22	10,9
2	24,5	7,5	21,33	10,8
3	21	10	20,67	10,8
4	17,5	12,5	20	10,7
Comparación C	30	./.	20	11,0

10 **Resultados: ejemplo 1**

Temperatura de quemado [°C]	Atenuación de péndulo				V
	1	2	3	4	
60	44	41	43	52	26
70	67	68	64	74	36
80	93	87	107	105	42
90	98	108	122	124	45
100	121	126	126	136	47
110	125	128	130	138	53
120	126	131	131	140	94
130	126	132	132	141	99
140	126	132	136	141	99
150	130	132	138	141	101

Ejemplo 2

15 Isocianato B hidrofiliado que contiene solvente = Isocianato b1, 14 g (0,014 mol) de un óxido de polietileno monofuncional iniciado con metanol de masa molecular 1000 son adicionados a 125 g (0,51 eq NCO) de isocianato B, disueltos en 53,6 g de Solvesso® 100 (aproximadamente 28 % en peso). Se agita por 3 h a 85°C y después del

enfriamiento se obtiene una pasta viscosa turbia con un contenido de NCO de 11% (= b1), la cual mediante considerable esfuerzo mecánico se convierte en una emulsión acuosa de partículas grandes.

Mediante la producción de mezclas de isocianato b1 hidrofiliado y a partir del isocianato a1 hidrofiliado descrito en el ejemplo 1 mediante adición de carbonato de propileno se obtiene una mezcla de isocianato fácilmente emulsificable, la cual da una emulsión finamente particulada.

5

Ejemplo Nr. 2	Isocianato a1 (% en peso)	Isocianato b1 (% en peso)	PC (% en peso)	Contenido de NCO (%)
1	56	24	20	12,9
2	60	20	20	12,9
3	68	12	20	13,1
4	76	4	20	13,4
Comparación C	80	-	20	13,5

Resultados ejemplo Nr. 2

Temperatura de quemado [°C]	Atenuación de péndulo				
	1	2	3	4	V
60	37	29	21	27	19
70	64	58	48	51	40
80	76	88	72	78	59
90	94	109	87	89	76
100	99	114	95	91	85
110	105	119	96	92	86
120	108	122	99	97	85

REIVINDICACIONES

1. Mezclas que contienen

(A) un isocianurato y/o biuret del 1,6-diisocianohexano (HDI),

(B) un isocianurato del 1-isociano-3,5,5-trimetil-5-isocianometil-ciclohexano (IPDI),

- 5 (C) por lo menos un emulsificante obtenible mediante reacción de por lo menos un diisocianato (C2) elegido de entre tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato (HDI), dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianociclohexano, 4,4'-di(isocianociclohexil)metano,, trimetilhexanodiisocianato, tetrametilhexanodiisocianato, 1-isociano-3,3,5-trimetil-5-(isocianometil)ciclohexano (IPDI), 2,4- o 2,6-toluidendiisocianato y sus mezclas de isómeros, tetrametilxililendiisocianato, p-xililendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-diisocianodifenilmetano con por lo menos un
- 10 componente (C1), que contiene por lo menos un grupo que es reactivo frente a grupos isocianato y por lo menos un grupo hidrofílico, y

(D) dado el caso solvente.

2. Mezclas según la reivindicación 1, que contienen en forma libre de solvente

(A) 40 - 90 % en peso,

- 15 (B) 5 - 60 % en peso y

(C) 5 - 4 % en peso,

donde la suma de (A), (B) y (C) da 100 % en peso.

3. Mezclas según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el componente (C1) contiene exactamente un grupo que es reactivo frente a grupos isocianato y exactamente un grupo hidrofílico no iónico.

- 20 4. Mezclas según la reivindicación 3, **caracterizadas porque** el componente (C1) es por lo menos un óxido de polialquileno-polieteralcohol, obtenible mediante reacción de por lo menos un alcohol alifático saturado con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, con óxido de etileno, óxido de propileno o sus mezclas.

5. Mezclas según la reivindicación 4, caracterizadas porque el óxido de polialquileno-polieteralcohol exhibe en promedio estadístico 5 a 35 unidades de óxido de etileno por molécula.

- 25 6. Mezclas según las reivindicaciones precedentes **caracterizadas porque** adicionalmente por lo menos uno de los componentes (A) y/o (B) se hizo reaccionar por lo menos parcialmente con un componente (C1).

7. Mezclas según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizadas porque** como solvente (D) se emplea un éster de ácido carbónico o lactona.

- 30 8. Mezclas según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizadas porque** el solvente está presente en cantidades de hasta 60 % en peso referido al peso total de la mezcla.

9. Dispersión de polímero que contiene una mezcla según una de las reivindicaciones precedentes.

10. Masa de revestimiento que contiene una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 8 o una dispersión de polímero según la reivindicación 9.

- 35 11. Método para el revestimiento de sustratos **caracterizado porque** como agente de revestimiento se emplea una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 8.

12. Empleo de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6 como agente de revestimiento para madera, enchapados en madera, papel, cartulina, cartón, textiles, cuero, fieltros, superficies plásticas, vidrio, cerámica, materiales minerales de construcción, metales o metales revestidos, o como adherente.

- 40 13. Método para la adhesión de sustratos **caracterizado porque** se emplea una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 8 o una dispersión de polímero según la reivindicación 9.