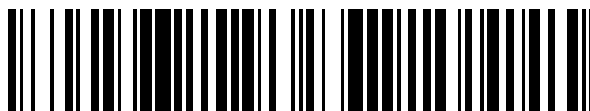


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 698**

51 Int. Cl.:
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06022595 .0**
96 Fecha de presentación: **30.10.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1788008**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.05.2007**

54 Título: **MEZCLAS HIDRÓFILAS DE POLIISOCIANATOS.**

30 Prioridad:
10.11.2005 DE 102005053678

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.01.2012

73 Titular/es:
Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
Laas, Hans-Josef y
Wamprecht, Christian

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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).

ES 2 372 698 T3

DESCRIPCIÓN

Mezclas hidrófilas de poliisocianatos

La invención se refiere a nuevas mezclas hidrófilas de poliisocianatos basadas en poliisocianatos modificados con poliacrilato, a un procedimiento para su preparación y a su uso como componente de partida en la preparación de plásticos de poliuretano, especialmente como reticulante para aglutinantes de barnices o componentes de aglutinantes de barnices solubles o dispersables en agua con grupos reactivos con grupos isocianato.

Los poliisocianatos dispersables en agua ganaron importancia en los últimos años para distintos campos de aplicación en vista de una legislación medioambiental cada vez más estricta. Actualmente se usan especialmente como componentes de reticulante para barnices de poliuretano de dos componentes diluibles en agua cualitativamente valiosos (barnices de PUR de 2C) o como adyuvantes para adhesivos de dispersión acuosa, sirven para la reticulación de dispersiones acuosas en el acabado textil o tintas de impresión de textiles libres de formaldehído y además también son adecuados, por ejemplo, como coadyuvante para la consolidación en húmedo de papel (véase, por ejemplo, el documento EP-A 0 959 087 y la bibliografía citada en su interior).

Para la preparación de poliisocianatos dispersables en agua se conocen múltiples procedimientos diferentes, por ejemplo, la reacción de poliisocianatos hidrófobos con poliéteralcoholes hidrófilos (véanse, por ejemplo, los documentos EP-B 0 206 059, EP-B 0 540 985 y EP-B 0 959 087), la mezcla y/o reacción con poliéteruretanos hidrófilos especiales (véanse, por ejemplo, los documentos EP-B 0 486 881 y WO 2005/047357), la reacción con compuestos que presentan grupos iónicos (véase, por ejemplo, el documento WO 01/88006) o la simple mezcla de poliisocianatos hidrófobos con emulsionantes adecuados inertes a grupos isocianato (véase, por ejemplo, el documento WO 97/31960).

A pesar de su amplia aceptación en el mercado para las aplicaciones más variadas, los poliisocianatos hidrófilamente modificados actualmente disponibles presentan desventajas. Independientemente del tipo de modificación, en los barnices de PUR de 2C acuosos actualmente se usan principalmente poliisocianatos dispersables en agua a base de 1,6-diisocianatohexano (HDI). Éstos conducen generalmente ya a bajas temperaturas a recubrimientos con buenas resistencias a exposición química y mecánica, pero a este respecto muestran una velocidad de secado en muchos casos insuficiente y durezas finales comparativamente bajas. Por tanto, los poliisocianatos de HDI hidrófilos se usan frecuentemente en combinación con poliisocianatos correspondientemente modificados a base de isoforondiisocianato (IPDI) (véanse, por ejemplo, los documentos WO 2004/022623 y WO 2004/022624). De esta manera puede acelerarse considerablemente el secado de las películas de barniz y especialmente el desarrollo de dureza. No obstante, para la reticulación química completa, los poliisocianatos de IPDI necesitan temperaturas en el intervalo de 100 °C o superiores. Aunque a temperatura ambiente o con secado ligeramente forzado (aproximadamente 60 °C) se obtienen películas de barniz rígidas secadas rápidamente al tacto, presentan una menor resistencia a disolventes y a productos químicos que los recubrimientos reticulados exclusivamente con poliisocianatos de HDI.

Los documentos US-A-6017998, EP-A-0965604, WO 99/67312 y EP-A-1050551 describen reticulantes a base de poliisocianatos modificados con poliacrilato que pueden obtenerse mediante reacción de un poliisocianatos con poliisocianatos con poliisocianatos.

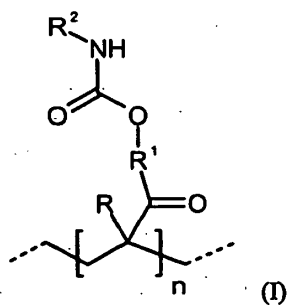
El objetivo de la presente invención era poner a disposición nuevos poliisocianatos hidrófilamente modificados que fueran adecuados para todos los campos de aplicación de los poliisocianatos dispersables en agua, especialmente como componentes de reticulante para barnices de poliuretano acuosos, y que no tuvieran las desventajas del estado de la técnica.

Este objetivo ha podido alcanzarse ahora proporcionando las mezclas de poliisocianatos hidrófilas descritas más detalladamente a continuación.

La presente invención se basa en la sorprendente observación de que los poliisocianatos hidrófilamente modificados a base de poliisocianatos novedosos que contienen estructuras de poliacrilato destacan por un secado físico fuertemente mejorado en comparación con los poliisocianatos de HDI hidrófilos conocidos y al mismo tiempo, a diferencia de los poliisocianatos de IPDI hidrófilos conocidos, ya proporcionan a condiciones de curado suaves películas de barniz completamente reticuladas de mayor resistencia a disolventes y a productos químicos.

Son objeto de la invención mezclas hidrófilas de poliisocianatos que contienen

A) al menos un poliisocianato que contiene por lo menos una unidad estructural de fórmula (I)



en la que

R es hidrógeno o un grupo metilo,

5 R^1 es un resto de hidrocarburo que dado el caso contiene heteroátomos con hasta 22 átomos de carbono.

R² es un resto de hidrocarburo con por lo menos un grupo isocianato y además opcionalmente unidades de uretano, alofanato, biuret, uretdiona, isocianurato e/o iminooxadiazindiona y

n representa un número entero de 1 a 100,

10 y

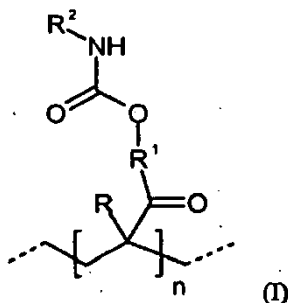
B) dado el caso otros poliisocianatos distintos de A) con grupos isocianato alifática, cicloalifática, aromática y/o aralifáticamente unidos

y

C) al menos un emulsionante iónico y/o no iónico.

15 Además, es objeto de la invención el uso de las mezclas hidrófilas de poliisocianatos como componente de partida en la preparación de plásticos de poliuretano, especialmente como componente de reticulante para aglutinantes de barnices o componentes de aglutinantes de barnices solubles o dispersables en agua.

Las mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención contienen en una forma preferida como componente A) al menos un poliisocianato modificado con poliacrilato con un contenido de NCO del 5 al 25 % en peso, preferiblemente del 7 al 22 % en peso, una funcionalidad NCO promedio ≥ 2 , preferiblemente de 2,2 a 6,0, y una viscosidad a 23 °C de 150 a 200.000 mPa·s. Estos poliisocianatos A) especiales contienen una unidad estructural de fórmula (I)



en la que

25 R es hidrógeno o un grupo metilo.

R^1 es un resto de hidrocarburo que dado el caso contiene heteroátomos con hasta 22 átomos de carbono.

R² es un resto de hidrocarburo con por lo menos un grupo isocianato y además opcionalmente unidades de

uretano, alofanato, biuret, uretdiona, isocianurato e/o iminooxadiazindiona y

n es un número entero de 1 a 100.

Se sabe preparar poliisocianatos modificados con poliacrilato de este tipo. Se realiza, como se describe en el documento DE0456849 no previamente publicado, mediante reacción de una parte de los grupos isocianato de un poliisocianato de partida A1) con al menos un monoalcohol que contiene grupos acrilato y/o metacrilato A2) con uretanización y posterior polimerización - o ya iniciada por radicales durante la reacción de uretanización - de los grupos insaturados del producto de reacción así formado en el sentido de una homo o copolimerización con dado el caso otros monómeros insaturados.

Poliisocianatos de partida A1) adecuados para la preparación de los poliisocianatos modificados con poliacrilato A) son, por ejemplo, diisocianatos y triisocianatos monoméricos discrecionales accesibles mediante fosgenación o según procedimientos libres de fosgeno como, por ejemplo, mediante escisión térmica de uretano. Diisocianatos preferidos son aquellos del intervalo de peso molecular de 140 a 400 g/mol con grupos isocianato alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente unidos como, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 2,4- y 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, 2,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianato-metilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftaleno o mezclas discrecionales de aquellos diisocianatos. Un triisocianato monomérico especialmente adecuado como poliisocianato de partida A1) es, por ejemplo, 4-isocianatometil-1,8-diisocianatooctano.

Pero también son poliisocianatos de partida A1) adecuados para la preparación de los poliisocianatos modificados con poliacrilato A) poliisocianatos discrecionales formados por al menos dos diisocianatos que pueden obtenerse mediante modificación de los diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos mencionados con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona como se describen a modo de ejemplo, por ejemplo, en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200 y el documento EP-A 0 798 299.

En el caso de los componentes de partida A1) se trata preferiblemente de poliisocianatos del tipo mencionado con grupos isocianato unidos exclusivamente alifática y/o cicloalifáticamente que presentan una funcionalidad NCO media de 2,0 a 5,0, preferiblemente de 2,3 a 4,5, un contenido de grupos isocianato del 8,0 al 27,0 % en peso, preferiblemente del 14,0 al 24,0 % en peso, y un contenido de diisocianatos monoméricos inferior al 1 % en peso, preferiblemente inferior al 0,5 % en peso.

Componente de partida A1) muy especialmente preferidos son poliisocianatos del tipo previamente mencionado con estructura de isocianurato a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano.

Para la preparación de los poliisocianatos modificados con poliacrilato A), los poliisocianatos de partida A1) mencionados se hacen reaccionar con monoalcoholes insaturados A2) adecuados. A este respecto se trata, por ejemplo, de los ésteres hidroxifuncionales conocidos de ácido acrílico y/o metacrílico como, por ejemplo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo (mezcla de isómeros formada en la adición de óxido de propileno a ácido acrílico), metacrilato de hidroxipropilo (mezcla de isómeros formada en la adición de óxido de propileno a ácido metacrílico) y monoacrilato de butanodiol.

Otros monoalcoholes A2) adecuados son los productos de reacción de los hidroxiésteres de ácido acrílico o metacrílico previamente mencionados con diferentes cantidades de lactonas cíclicas o monoepóxidos, usándose como lactona cíclica preferiblemente ϵ -caprolactona, como monoepóxidos preferidos óxido de etileno, óxido de propileno o sus mezclas.

Como componente hidroxifuncional A2) también son adecuados productos de reacción de acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo con ácidos monocarboxílicos discrecionales o productos de reacción de ácido acrílico o metacrílico con monoepóxidos discrecionales.

Además de estos monoalcoholes con funcionalidad acrilato y metacrilato, como monoalcoholes A2) también pueden usarse finalmente alcohol alílico o sus productos de alcoxilación como, por ejemplo, alcohol alílico mono, di o polietoxilado.

Pero los monoalcoholes A2) preferidos para la preparación de los poliisocianatos modificados con poliacrilato A) son los monoalcoholes con funcionalidad acrilato y metacrilato mencionados o mezclas discrecionales de estos

compuestos.

En un tipo de realización no preferido también pueden usarse mezclas de los monoalcoholes anteriormente mencionados con acrilatos con funcionalidad no OH.

La reacción de los poliisocianatos de partida A1) con los monoalcoholes insaturados A2) puede realizarse sin disolvente o dado el caso en un disolvente adecuado inerte a grupos isocianato. Disolventes adecuados son, por ejemplo, los disolventes de barniz habituales en sí conocidos como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de éter monometílico o monoetilico de etilenglicol, acetato de 1-metoxi-2-propilo, acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno, gasolina diluyente, compuestos aromáticos superiores sustituidos como están disponibles en el comercio, por ejemplo, con los nombres nafta disolvente, Solvesso®, Isopar®, Nappar® (Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH, Colonia, DE) y Shellsol® (Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn, DE), ésteres de ácido carbónico como 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 disolventes como diacetato de propilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dimetílico de dipropilenglicol, acetato de éter etílico y butílico de dietilenglicol, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, o mezclas discrecionales de aquellos disolventes.

En la uretanización que transcurre inicialmente se hacen reaccionar entre sí A1) con A2) en una relación tal que sólo se consuma una parte de los grupos NCO de A1). Preferiblemente se usa una cantidad tal del componente A2) que como máximo el 40 % en moles, preferiblemente como máximo el 30 % en moles, con especial preferencia como máximo el 25 % en moles y de manera muy especialmente preferida como máximo el 20 % en moles referido a los grupos isocianato de los poliisocianatos de partida A1) se conviertan en grupos uretano.

La uretanización ya tiene lugar a temperatura ambiente (23 °C), pero si se desea también puede realizarse a mayores o menores temperaturas. Para acelerar la reacción, la reacción también puede realizarse a temperaturas de hasta 160 °C.

Sin embargo, para acelerar la reacción de uretanización, en la preparación de los poliisocianatos modificados con poliácido A) también pueden usarse conjuntamente dado el caso los catalizadores conocidos habituales de la química de los poliuretanos, por ejemplo, aminas terciarias como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-endoetilpiperazina, N-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilaminociclohexano, N,N'-dimetilpiperazina o sales metálicas como cloruro de hierro (III), tri(etilacetoacetato) de aluminio, cloruro de cinc, n-octanoato de cinc (II), 2-etil-1-hexanoato de cinc (II), 2-etilcaproato de cinc (II), estearato de cinc (II), naftenato de cinc (II), acetilacetato de cinc (II), n-octanoato de estaño (II), 2-etil-1-hexanoato de estaño (II), etilcaproato de estaño (II), laurato de estaño (II), palmitato de estaño (II), óxido de dibutilestaño (IV), dicloruro de dibutilestaño (IV), diacetato de dibutilestaño (IV), dimaleato de dibutilestaño (IV), dilaurato de dibutilestaño (IV), diacetato de dioctilestaño (IV), 2-etil-1-hexanoato de bismuto, octoato de bismuto, glicolato de molibdeno o mezclas discrecionales de aquellos catalizadores.

A continuación de la reacción de uretanización, también menos preferiblemente mientras que esta reacción ya transcurre, los grupos insaturados del producto de reacción se hacen reaccionar por una (co)polimerización iniciada por radicales.

Iniciadores adecuados para la polimerización de los grupos insaturados de los productos de uretanización de A1) y A2) son iniciadores de radicales habituales a base de azo y peróxido; pero solo aquellos que poseen un semivida suficientemente larga para la polimerización de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 60 minutos en el intervalo de temperatura mencionado más adelante. Son adecuados, por ejemplo, ácido azodiisobutironitrilo, azo-bis-2-metilvaleronitrilo, 2,2'-azobis-(2-metilpropanonitrilo), 2,2'-azobis-(2-metilbutanonitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), peróxidos de diacilo simétricos como, por ejemplo, peróxido de acetilo, propionilo o butirilo, peróxidos de benzoílo sustituidos con grupos bromo, nitro, metilo o metoxi, peróxidos de laurilo; peroxidicarbonatos como, por ejemplo, peroxidicarbonato de dietilo, diisopropilo, dicitclohexilo y dibenzoílo, peroxi-isopropilcarbonato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peroxidietilacetato de terc-butilo, peroxiisobutirato de terc-butilo, hidroperóxidos como, por ejemplo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxidos de dialquilo como, por ejemplo, peróxido de dicumilo, peróxido de terc-butilcumilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de di-terc-amilo, 1,1-di-terc-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano o 1,1-di-terc-butilperoxiciclohexano.

Los iniciadores se usan en cantidades del 0,05 al 15 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 10 % en peso, especialmente del 0,2 al 8 % en peso, referido a la cantidad total de los monoalcoholes A2) usados.

En general, la polimerización se realiza en el intervalo de temperatura de 50 a 240 °C, preferiblemente de 60 a 220 °C, y con especial preferencia de 70 a 200 °C. A este respecto, la polimerización puede realizarse a una presión de

hasta 15 bar (1,5 MPa).

Para la realización de la reacción de polimerización, la mezcla de poliisocianatos modificada con uretano obtenida mediante la reacción de A1) con A2) se calienta a la temperatura de polimerización deseada. El iniciador de radicales se dosifica luego a la mezcla de reacción y la polimerización por radicales iniciada por la descomposición del iniciador de radicales se realiza a la temperatura de polimerización ajustada. Durante la reacción de polimerización, la temperatura también puede cambiarse dado el caso para ajustar distribuciones de pesos moleculares especiales. Después de terminar la polimerización, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se obtienen los poliisocianatos modificados con poliácrlato A) en forma de líquidos viscosos de color pálido o, en el uso conjunto de disolventes, de disoluciones correspondientes.

Las mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención contienen dado el caso otros poliisocianatos B) distintos de A) con grupos isocianato alifática, cicloalifática, aromática y/o aralifáticamente unidos. En el caso de estos poliisocianatos se trata de los poliisocianatos pobres en monómeros descritos anteriormente como componentes A1) adecuados que pueden obtenerse por modificación de los diisocianatos correspondientes con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintriona o mezclas discrecionales de aquellos poliisocianatos. En el caso de los poliisocianatos B) que dado el caso van a usarse conjuntamente se trata preferiblemente de los poliisocianatos mencionados con grupos isocianato unidos exclusivamente alifática y/o cicloalifáticamente, de manera muy especialmente preferida de poliisocianatos con estructura de isocianurato a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatod ciclohexilmetano.

Las mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención contienen al menos un emulsionante iónico y/o no iónico C).

A este respecto se trata de sustancias tensioactivas discrecionales que, debido a su estructura molecular, pueden estabilizar poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos en emulsiones acuosas durante un periodo de tiempo prolongado.

Emulsionantes no iónicos adecuados son productos de reacción C1) de poliisocianatos correspondientemente a los de los componentes A) y/o B) con poliéteralcoholes hidrófilos.

Poliéteralcoholes hidrófilos adecuados son poliéteralcoholes de poli(óxido de alquileo) mono o polihidroxílicos que de media estadística presentan 5 a 50 unidades de óxido de etileno por molécula como son accesibles de manera en sí conocida mediante alcoxilación de moléculas de iniciador adecuadas (véase, por ejemplo, Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, Verlag Chemie, Weinheim pág. 31 - 38). Aquellas moléculas de iniciador pueden ser, por ejemplo, alcoholes mono o polihidroxílicos discrecionales del intervalo de peso molecular 32 a 300 g/mol como, por ejemplo, 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, los metilciclohexanoles isoméricos, hidroximetilciclohexano, 3-metil-3-hidroximetiloxetano, alcohol bencílico, fenol, los cresoles, octilfenoles, nonilfenoles y naftoles isoméricos, alcohol furfurílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos y octanodiolos isoméricos, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 4,4'-(1-metiletiliden)-bisciclohexanol, 1,2,3-propanotriol, 1,1,1-trimetiloletoano, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-trimetilolpropano, 2,2-bis-(hidroximetil)-1,3-propanodiol o 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-isocianurato.

Para la reacción de alcoxilación, óxidos de alquileo adecuados son especialmente óxido de etileno y óxido de propileno que pueden usarse en orden discrecional o también en mezcla en la reacción de alcoxilación. Poliéteralcoholes adecuados son o poliéteralcoholes de poli(óxido de etileno) puros o poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos cuyas unidades de óxido de alquileo están constituidas por al menos el 70 % en moles, preferiblemente por al menos el 80 % en moles de unidades de óxido de etileno.

Poliéteralcoholes de poli(óxido de alquileo) preferidos son aquellos que se prepararon usando como moléculas de iniciador los monoalcoholes anteriormente mencionados del intervalo de peso molecular de 32 a 150 g/mol. Poliéteralcoholes especialmente preferidos son alcoholes de éter monometílico de polietilenglicol puros que de media estadística presentan 5 a 50, de manera muy especialmente preferida 5 a 25 unidades de óxido de etileno.

La preparación de aquellos emulsionantes no iónicos es conocida en principio y se describe, por ejemplo, en los documentos EP-B 0 206 059 y EP-B 0 540 985.

La preparación puede realizarse mediante reacción de poliisocianatos correspondiente a los de componentes de poliisocianato A) y/o B) con los poliéteralcoholes mencionados o bien en una etapa de reacción separada con mezcla posterior con los componentes de poliisocianato A) y dado el caso B) que van a convertirse en una forma hidrófila o bien de forma que los componentes de poliisocianato A) y dado el caso B) se mezclen con una cantidad

correspondiente de poliéteralcoholes, formándose espontáneamente una mezcla hidrófila de poliisocianatos según la invención que, además del poliisocianato modificado con acrilato A) sin reaccionar y dado el caso otros poliisocianatos B), contiene el emulsionante C1) que se forma *in situ* a partir del poliéteralcohol y una parte de los componentes A) y dado el caso B).

- 5 La preparación de este tipo de emulsionantes no iónicos C1) se realiza en general a temperaturas de 40 a 180 °C, preferiblemente de 50 a 150 °C, manteniéndose una relación de equivalentes de NCO/OH de 2:1 a 400:1, preferiblemente de 4:1 a 140:1.

10 En la primera variante mencionada de la preparación separada de los emulsionantes no iónicos C1), éstos se preparan preferiblemente manteniéndose una relación de equivalentes de NCO/OH de 2:1 a 6:1. Evidentemente, en la preparación *in situ* de los emulsionantes C1) puede emplearse un mayor exceso de grupos isocianato dentro del amplio intervalo anteriormente mencionado.

- 15 La reacción de los poliisocianatos con los poliéteralcoholes hidrófilos mencionados dando emulsionantes no iónicos C1) también puede realizarse según el procedimiento descrito en el documento EP-B 0 959 087 de forma que los grupos uretano formados principalmente por la reacción de NCO/OH se hagan reacción más adelante al menos en proporciones, preferiblemente a por lo menos el 60 % en moles, dando grupos alofanato. En este caso se hacen reaccionar correactantes en la relación de equivalentes de NCO/OH anteriormente mencionada a temperaturas de 40 a 180 °C, preferiblemente de 50 a 150 °C, generalmente en presencia de los catalizadores mencionados en las memorias de patente citadas adecuados para acelerar la reacción de alofanatización.

- 20 Otro tipo de emulsionantes no iónicos C) adecuados también está representado, por ejemplo, por productos de reacción de diisocianatos monoméricos o mezclas de diisocianatos con los poliéteralcoholes hidrófilos mono o polihidroxílicos anteriormente mencionados con una relación de NCO/OH de 1:1, especialmente con alcoholes de éter monometílico de polietilenglicol puros que de media estadística presentan 5 a 50, preferiblemente 5 a 25 unidades de óxido de etileno. La preparación de aquellos emulsionantes C2) también es conocida y se describe, por ejemplo, en el documento EP-B 0 486 881.

- 25 Pero dado el caso, los emulsionantes de poliéteruretano C2) también pueden hacerse reaccionar a continuación de la mezcla de los componentes en las relaciones cuantitativas anteriormente descritas en presencia de catalizadores adecuados con los poliisocianatos modificados con acrilato A) y dado el caso otros poliisocianatos B) con alofanatización. A este respecto también se forman mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención que, además del poliisocianato modificado con acrilato A) sin reaccionar y dado el caso otros poliisocianatos B),
30 contienen otro tipo de emulsionante no iónico C3) con estructura de alofanato que se forma *in situ* a partir del emulsionante C2) y una parte de los componentes A) y dado el caso B). La preparación *in situ* de aquellos emulsionantes C3) también es conocida ya y se describe, por ejemplo, en el documento WO 2005/047357.

Las mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención también pueden contener emulsionantes con grupos iónicos, especialmente aniónicos, en lugar de los emulsionantes no iónicos descritos a modo de ejemplo.

- 35 Emulsionantes iónicos C) de este tipo representan emulsionantes que contienen grupos sulfonato C4) como pueden obtenerse, por ejemplo, según el procedimiento del documento WO 01/88006 mediante reacción de poliisocianatos correspondientemente a los de los componentes de poliisocianato A) y/o B) con ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico y/o ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico. Esta reacción tiene lugar generalmente a temperaturas de 40 a 150 °C, preferiblemente de 50 a 130 °C, manteniéndose una relación de equivalentes de
40 grupos NCO con respecto a grupos amino de 2:1 a 400:1, preferiblemente de 4:1 a 250:1, usándose conjuntamente aminas terciarias para la neutralización de los grupos ácido sulfónico. Aminas de neutralización adecuadas son, por ejemplo, monoaminas terciarias como, por ejemplo, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, dimetilciclohexilamina, diisopropiletilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-metilpiperidina, o N-etilpiperidina, diaminas terciarias como, por ejemplo, 1,3-bis-(dimetilamino)-propano, 1,4-bis-(dimetilamino)-butano o N,N'-
45 dimetilpiperazina o, aunque menos preferidas, alcanolaminas como, por ejemplo, dimetiletanolamina, metildietanolamina o trietanolamina.

- Como ya se ha descrito para los emulsionantes no iónicos C1), la preparación de estos emulsionantes iónicos C4) también puede realizarse o bien en una etapa de reacción separada con posterior mezcla con los componentes de poliisocianato A) que van a convertirse en una forma hidrófila y dado el caso B) o bien *in situ* en estos componentes
50 de poliisocianato, formándose directamente una mezcla hidrófila de poliisocianatos según la invención que, además del poliisocianato modificado con acrilato A) sin reaccionar y dado el caso otros poliisocianatos B), contiene el emulsionante C4) formado *in situ* a partir de los ácidos aminosulfónicos, la amina de neutralización y una parte de los componentes A) y dado el caso B).

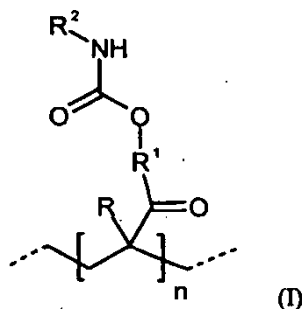
Otro tipo de emulsionantes C) adecuados son aquellos que contienen en una molécula al mismo tiempo estructuras

iónicas y no iónicas. En el caso de estos emulsionantes C5) se trata, por ejemplo, de fosfatos y fosfonatos de éter poliglicólico de alquilfenol o fosfatos y fosfonatos de éter poliglicólico de alcohol graso neutralizados con aminas terciarias como, por ejemplo, las aminas de neutralización anteriormente mencionadas como se describe, por ejemplo, en el documento WO 97/31960 para la hidrofiliación de poliisocianatos, o también de sulfatos de éter poliglicólico de alquilfenol o sulfatos de éter poliglicólico de alcohol graso neutralizados con aquellas aminas terciarias.

Independientemente del tipo de emulsionante C) y su preparación, su cantidad o la cantidad de los componentes iónicos y/o no iónicos añadidos a los poliisocianatos modificados con acrilato A) y dado el caso otros poliisocianatos B) en una preparación *in situ* del emulsionante se mide en general de forma que las mezclas hidrófilas de poliisocianatos finalmente obtenidas según la invención contengan una cantidad que garantiza la capacidad de dispersión de la mezcla de poliisocianatos, preferiblemente del 1 al 50 % en peso, con especial preferencia del 2 al 30 % en peso, referido a la cantidad total de los componentes A) a C).

Las mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención representan productos claros prácticamente incoloros de la composición previamente mencionada que dado el caso también pueden presentarse en forma disuelta en disolventes como, por ejemplo, los disolventes de barniz habituales anteriormente mencionados. Generalmente pueden convertirse fácilmente sin el uso de altas fuerzas de cizallamiento en dispersiones estables a la sedimentación mediante simple agitación en agua.

Además, son objeto de la invención poliisocianatos hidrofiliados a base de poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, cicloalifáticos y/o alifáticos con un contenido de NCO del 5 al 25 % en peso, una funcionalidad $NCO \geq 2$, una viscosidad en estado libre de disolvente de 150 a 200.000 mPa·s a 23 °C, medida con un viscosímetro de rotación según DIN 53019, caracterizados porque contienen por lo menos una unidad estructural de fórmula (I)



en la que

R es hidrógeno o un grupo metilo,

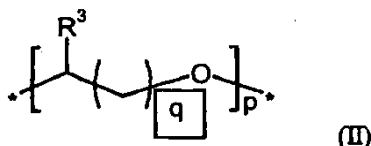
R¹ es un resto de hidrocarburo que dado el caso contiene heteroátomos y

R² es un resto de hidrocarburo con por lo menos un grupo isocianato y además opcionalmente unidades de uretano, alofanato, biuret, uretdiona, isocianurato e/o iminooxadiazindiona y

n es un número ≥ 1

y además

unidades de poliéter de fórmula (II)



en la que

R³ es hidrógeno o un resto alquilo C₁ a C₁₀ y

p es un número entre 1 y 1000, y

q es 1 a 3

y/o grupos sulfonato (como SO_3)

y/o grupos fosfato (como PO_4)

Preferiblemente, R^3 = hidrógeno o un grupo metilo y p es igual a 1 a 300.

5 Preferiblemente, los poliéteres de fórmula (II) están unidos mediante grupos uretano al esqueleto de poliisocianato.

Evidentemente, los grupos NCO de las mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención también pueden usarse en forma bloqueada con agentes de bloqueo en sí conocidos por la química de los poliuretanos en combinación con los aglutinantes de barnices o componentes de aglutinantes de barnices acuosos anteriormente mencionados en el sentido de sistemas de secado al horno acuosos de PUR de un solo componente. Agentes de
10 bloqueo adecuados son, por ejemplo, éster dietílico de ácido malónico, acetoacetato de etilo, acetoxima, butanonoxima, ϵ -caprolactama, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, diisopropilamina, dicitclohexilamina, éster ciclopentanona-2-carboximetílico de N-terc-butil-bencilamina, éster ciclopentanona-2-carboxietílico o mezclas discrecionales de estos agentes de bloqueo.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de mezclas hidrófilas de poliisocianatos del tipo anteriormente mencionado, caracterizado porque los componentes de poliisocianato A) y dado el caso B) se mezclan con un emulsionante iónico y/o no iónico C) y/o un emulsionante tal se genera *in situ* mediante reacción de los componentes de poliisocianato A) y dado el caso B) con compuestos iónicos y/o no iónicos hidrófilos reactivos con isocianatos, eligiéndose las cantidades de los componente de partida independientemente del procedimiento de preparación de forma que el emulsionante se encuentre en una cantidad del 2 al 60 % en peso, referido a la
15 cantidad total de los componentes A) a C).

La excelente capacidad de dispersión en compuestos con la modificación de poliacrilato de los poliisocianatos de partida A) constituye una ventaja, especialmente para el uso de los poliisocianatos hidrófilos según la invención en barnices acuosos de PUR de 2C, ya que de esta manera pueden obtenerse recubrimientos altamente reticulados que destacan por tiempos de curado muy cortos. Debido al secado inicial físico más rápido con al mismo tiempo la
25 rápida reticulación química en comparación con los poliisocianatos modificados no con poliacrilato hidrófilos conocidos hasta la fecha, los objetos de uso recubiertos usando las mezclas de poliisocianatos según la invención muestran claramente antes una resistencia suficiente a disolventes y productos químicos y pueden usarse antes. Las películas de barniz que pueden obtenerse usando las mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención destacan además por una alta dureza y elasticidad, una excelente resistencia a la intemperie y a productos
30 químicos, así como un alto brillo.

Dado el caso, a las mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención pueden añadirse antes de la emulsión otros poliisocianatos no hidrofílicos, especialmente poliisocianatos de barniz del tipo mencionado anteriormente en B), eligiéndose las relaciones cuantitativas preferiblemente de forma que las mezclas de poliisocianatos resultantes también representen mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención, ya que éstas están generalmente constituidas por mezclas de
35

(i) mezclas de poliisocianatos hidrófilamente modificadas según la invención y

(ii) poliisocianatos sin modificar del tipo mencionado a modo de ejemplo.

En mezclas de este tipo, las mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención asumen la función de un emulsionante para la proporción posteriormente mezclada de poliisocianatos no hidrófilos.

40 Las mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención representan materiales de partida valiosos para la preparación de plásticos de poliuretano según el procedimiento de poliadición de isocianato.

Por tanto, también son objeto de la invención agentes de recubrimiento que contienen las mezclas de poliisocianatos modificados con poliacrilato hidrofílicos según la invención.

En estos agentes de recubrimiento, las mezclas hidrófilas de poliisocianatos se usan preferiblemente en forma de emulsiones acuosas que en combinación con compuestos polihidroxílicos dispersados en agua pueden hacerse reaccionar en forma sin bloquear en el sentido de sistemas de dos componentes acuosos, en forma bloqueada con agentes de bloqueo del tipo anteriormente mencionado en el sentido de sistemas acuosos de un solo componente.
45

Las mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención se usan con especial preferencia como reticulante para aglutinantes de barnices o componentes de aglutinantes de barnices disueltos o dispersados en agua con grupos reactivos con grupos isocianato, especialmente grupos hidroxilo alcohólicos, en la preparación de recubrimientos
50

usando agentes de recubrimiento acuosos a base de aglutinantes o componentes de aglutinantes de este tipo. La unión del reticulante, dado el caso en forma emulsionada, con los aglutinantes o componentes de aglutinantes puede realizarse a este respecto mediante simple agitación antes del procesamiento de los agentes de recubrimiento según procedimientos discrecionales, mediante el uso de instrumentos auxiliares mecánicos conocidos para el experto o también usando pistolas de pulverización de dos componentes.

Fundamentalmente, como correactante para las mezclas de poliisocianatos según la invención son adecuados todos los aglutinantes disueltos o dispersados en agua que presentan grupos reactivos con isocianatos.

En este contexto, como aglutinantes de barnices o componentes de aglutinantes de barnices son de mencionar a modo de ejemplo: poliacrilatos disueltos o dispersados en agua que presentan grupos hidroxilo, especialmente aquellos del intervalo de peso molecular 1.000 a 10.000 g/mol que con poliisocianatos orgánicos como reticulantes representan valiosos aglutinantes de dos componentes o resinas de poliéster dispersadas en agua, dado el caso modificadas con uretano, que presentan grupos hidroxilo del tipo conocido de la química de las resinas de poliéster y alquídicas. Entre los aglutinantes también figuran, por ejemplo, poliuretanos o poliureas dispersados en agua que son reticulables con poliisocianatos debido a los átomos de hidrógeno activos presentes en los grupos uretano o urea.

En el uso según la invención como componente de reticulante para aglutinantes de barnices acuosos, las mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención se usan en general en cantidades tales que se corresponden con una relación de equivalentes de grupos NCO con respecto a grupos reactivos con grupos NCO, especialmente grupos hidroxilo alcohólicos, de 0,5:1 a 2:1.

Dado el caso, a las mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención también pueden añadirse en cantidades menores aglutinantes de barnices acuosos no funcionales para conseguir propiedades muy especiales, por ejemplo, como aditivo para mejorar la adhesión.

Como sustratos para los recubrimientos acuosos formulados con ayuda de las mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención se consideran sustratos discrecionales como, por ejemplo, metal, madera, vidrio, piedra, materiales cerámicos, hormigón, plásticos rígidos y flexibles, textiles, cuero y papel que antes del recubrimiento también pueden proveerse dado el caso de imprimaciones habituales.

En general, los agentes de recubrimiento acuosos formulados con los agentes de recubrimiento según la invención, a los que dado el caso pueden añadirse los coadyuvantes y aditivos habituales en el sector de los barnices como, por ejemplo, agentes nivelantes, pigmentos coloreados, cargas, agentes de mateado o emulsionantes, ya poseen buenas propiedades técnicas de barnices en el secado a temperatura ambiente.

Sin embargo, evidentemente también pueden secarse bajo condiciones forzadas a temperatura elevada o mediante secado al horno a temperaturas de hasta 260 °C.

Además del uso preferido como componentes de reticulante para barnices acuosos de PUR de 2C, las mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención son excelentemente adecuadas como reticulante para los adhesivos de dispersión acuosos, recubrimientos de cuero y textiles o pastas para la impresión de textiles, como coadyuvantes para papel libres de AOX o también como adyuvantes para materiales de construcción minerales, por ejemplo, masas de hormigón o de mortero.

Ejemplos:

A continuación, todos los datos en porcentajes se refieren, a menos que se indique de otro modo, al peso.

Los datos característicos se determinaron según los siguientes procedimientos:

Viscosidad: viscosímetro de rotación VT 550 de la empresa Haake GmbH, Karlsruhe, DE, copa MV-DIN a viscosidad < 10.000 mPa·s/23 °C, copa SV-DIN a viscosidad > 10.000 mPa·s/23 °C

Contenido de NCO: valoración por retroceso con 1 mol/l de HCl después de la reacción con un exceso de dibutilamina en acetona, base DIN EN ISO 11909

Índice de color de Hazen: índice de color de Hazen según DIN 53995, instrumento de medición del índice de color Lico® 400, Dr. Lange GmbH, Berlín, DE

Preparación de los poliisocianatos modificados con poliacrilato A)**Poliisocianatos de partida A1)**

Desmodur N 3300: poliisocianato que contiene grupos isocianurato a base de HDI, sin disolvente, contenido de NCO del 21,8 %, viscosidad: 3000 mPa·s/23 °C (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE).

Desmodur® N 3600: poliisocianato que contiene grupos isocianurato a base de HDI, sin disolvente, contenido de NCO del 23,0 %, viscosidad: 1200 mPa·s/23 °C (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE).

Desmodur® XP 2410: poliisocianato que contiene grupos iminooxadiazindiona a base de HDI, sin disolvente, contenido de NCO del 23,7 %, viscosidad: 700 mPa·s/23 °C (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, el documento DE).

Monoalcoholes insaturados A2)

HEA: acrilato de hidroxietilo

HEMA: metacrilato de hidroxietilo

Iniciador de la polimerización

Peroxan® PO 49B: peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, del 49 % en acetato de butilo (Pergan GmbH, Bocholt, DE)

Instrucciones generales de trabajo

En un matraz de tres bocas de 1 litro con agitador, condensador de reflujo y embudo de goteo, el poliisocianato de partida A1) respectivo se dispuso dado el caso con acetato de butilo como disolvente y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno a 130 °C. Luego se dosificó el monoalcohol insaturado A2) en el transcurso de 10 minutos y a continuación se siguió agitando durante 1 hora a 130 °C antes de que se ajustara la temperatura de polimerización (T) deseada. Después de alcanzarse esta temperatura se añadió en una porción el iniciador de la polimerización, generalmente Peroxan® PO 49B, y se agitó otra 1 hora a la temperatura de polimerización ajustada. Luego se enfrió a temperatura ambiente, obteniéndose poliisocianatos A) viscosos de color claro.

Poliisocianato modificado con poliacrilato A (I)

De manera correspondiente a las instrucciones de trabajo, 95,5 partes en peso de Desmodur® N 3300 sin disolvente se hicieron reaccionar con 4,3 partes en peso de HEMA y a continuación se polimerizaron mediante 0,2 partes en peso de Peroxan® PO 49B a 130 °C. Resultó un poliisocianato incoloro con un contenido de sólidos del 100 % en peso, una viscosidad (23 °C) de 12500 mPa·s, un contenido de isocianato del 20,4 % en peso y un índice de color de 11 APHA.

Poliisocianato modificado con poliacrilato A (II)

De manera correspondiente a las instrucciones de trabajo, 97,0 partes en peso de Desmodur® N 3600 sin disolvente se hicieron reaccionar con 2,85 partes en peso de HEA y a continuación se polimerizaron mediante 0,15 partes en peso de Peroxan® PO 49B a 130 °C. Resultó un poliisocianato incoloro con un contenido de sólidos del 100 % en peso, una viscosidad (23 °C) de 3700 mPa·s, un contenido de isocianato del 21,1 % en peso y un índice de color de 11 APHA.

Poliisocianato modificado con poliacrilato A (III)

De manera correspondiente a las instrucciones de trabajo, 96,0 partes en peso de Desmodur® N 3600 sin disolvente se hicieron reaccionar con 3,8 partes en peso de HEA y a continuación se polimerizaron mediante 0,2 partes en peso de Peroxan® PO 49B a 100 °C. Resultó un poliisocianato incoloro con un contenido de sólidos del 100 % en peso, una viscosidad (23 °C) de 12300 mPa·s, un contenido de isocianato del 20,5 % en peso y un índice de color de 10 APHA.

Poliisocianato modificado con poliacrilato A (IV)

De manera correspondiente a las instrucciones de trabajo, 95,5 partes en peso de Desmodur® N 3600 sin disolvente se hicieron reaccionar con 4,3 partes en peso de HEMA y a continuación se polimerizaron mediante 0,2

partes en peso de Peroxan[®] PO 49B a 130 °C. Resultó un poliisocianato incoloro con un contenido de sólidos del 100 % en peso, una viscosidad (23 °C) de 6700 mPa·s, un contenido de isocianato del 20,5 % en peso y un índice de color de 11 APHA.

Poliisocianato modificado con poliacrilato A (V)

- 5 De manera correspondiente a las instrucciones de trabajo, 86,4 partes en peso de Desmodur[®] XP 2410 se hicieron reaccionar en 5,0 partes en peso de acetato de butilo con 3,4 partes en peso de HEA y a continuación se polimerizaron mediante 0,2 partes en peso de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, disuelto en 5,0 partes en peso de acetato de butilo, a 100 °C. Resultó una disolución incolora de un poliisocianato con un contenido de sólidos del 90 % en peso, una viscosidad (23 °C) de 1180 mPa·s, un contenido de isocianato del 19,8 % en peso y un índice de color de 16 APHA.

Ejemplo 1 (emulsionante C1) según la invención)

- 15 900 g (4,37 eq.) del poliisocianato modificado con poliacrilato A (I) se dispusieron a 100 °C bajo nitrógeno seco y agitación, en el transcurso de 30 min se mezclaron con 100 g (0,29 eq.) de un poliéter de poli(óxido de etileno) monofuncional de un peso molecular promedio de 350 iniciado con metanol y se siguió agitando a esta temperatura hasta que después de aproximadamente 2 h el contenido de NCO de la mezcla había caído al valor del 17,1 % correspondiente a una uretanización completa. Después de enfriarse a temperatura ambiente se presentó una mezcla hidrófila de poliisocianatos según la invención con los siguientes datos característicos:

Contenido de sólidos:	100 %
Contenido de NCO:	17,1 %
Viscosidad (23 °C):	14800 mPas

Ejemplo 2 (emulsionante C1) según la invención)

- 20 900 g (4,52 eq.) del poliisocianato modificado con poliacrilato A (II) se dispusieron a 100 °C bajo nitrógeno seco y agitación, en el transcurso de 30 min se mezclaron con 100 g (0,20 eq.) de un poliéter de poli(óxido de etileno) monofuncional de un peso molecular promedio de 500 iniciado con metanol y se siguió agitando a esta temperatura hasta que después de aproximadamente 2 h el contenido de NCO de la mezcla había caído al valor del 18,2 % correspondiente a una uretanización completa. Después de enfriarse a temperatura ambiente se presentó una mezcla hidrófila de poliisocianatos según la invención con los siguientes datos característicos:

Contenido de sólidos:	100 %
Contenido de NCO:	18,2 %
Viscosidad (23 °C):	4700 mPas

- 25 **Ejemplo 3** (emulsionante C1) según la invención)

- 30 900 g (4,52 eq.) del poliisocianato modificado con poliacrilato A (II) se dispusieron a 100 °C bajo nitrógeno seco y agitación, en el transcurso de 30 min se mezclaron con 100 g (0,20 eq.) del poliéteralcohol descrito en el Ejemplo 2 y se siguió agitando a esta temperatura hasta que después de aproximadamente 2 h el contenido de NCO de la mezcla había caído al valor del 18,2 % correspondiente a una uretanización completa. Después de la adición de 0,01 g de 2-etil-1-hexanoato de cinc (II) como catalizador de alofanatización, la temperatura de la mezcla de reacción ascendió hasta 105 °C debido al calor de reacción liberado. Después de reducirse la exotermia, aproximadamente 30 min después de la adición del catalizador, la reacción se interrumpió mediante la adición de 0,01 g de cloruro de benzoilo y la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. Se presentó una mezcla hidrófila de poliisocianatos según la invención con los siguientes datos característicos:

Contenido de sólidos:	100 %
Contenido de NCO:	17,3 %
Viscosidad (23 °C):	12600 mPas

- 35 **Ejemplo 4** (emulsionante C2) según la invención)

150 g (0,3 eq.) del poliéteralcohol descrito en el Ejemplo 2 se mezclaron con 80 g (0,3 eq.) de una mezcla de 80 partes de 2,4-TDI y 20 partes de 2,6-TDI y se agitaron a 60 °C hasta que por espectroscopía de IR ya no pudo

detectarse ningún grupo isocianato más. Después de enfriarse a 30 °C se añadieron 1300 g del poliisocianato modificado con poliacrilato A (I) y se obtuvo una mezcla hidrófila de poliisocianatos según la invención con los siguientes datos característicos:

Contenido de sólidos:	100 %
Contenido de NCO:	18,3 %
Viscosidad (23 °C):	13500 mPas

Ejemplo 5 (emulsionante C4) según la invención)

- 5 980 g (4,78 eq.) del poliisocianato modificado con poliacrilato A (III) se agitaron junto con 20 g (0,09 eq.) de ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico (CAPS), 11,5 g (0,09 moles) de dimetilciclohexilamina y 253 g de acetato de 1-metoxiprop-2-ilo bajo nitrógeno seco durante 5 horas a 80 °C. Después de enfriarse a temperatura ambiente se presentó una disolución clara prácticamente incolora de una mezcla hidrófila de poliisocianatos según la invención con los siguientes datos característicos:

Contenido de sólidos:	80 %
Contenido de NCO:	15,6 %
Viscosidad (23 °C):	1300 mPas

10 **Ejemplo 6** (emulsionante C4) según la invención)

950 g (4,64 eq.) del poliisocianato modificado con poliacrilato A (IV) se agitaron junto con 50 g (0,23 eq.) de ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico (CAPS), 29 g (0,23 moles) de dimetilciclohexilamina y 257 g de acetato de 1-metoxiprop-2-ilo bajo nitrógeno seco durante 5 horas a 80 °C. Después de enfriarse a temperatura ambiente se presentó una disolución clara prácticamente incolora de una mezcla hidrófila de poliisocianatos según la invención con los siguientes datos característicos:

15

Contenido de sólidos:	80 %
Contenido de NCO:	14,4 %
Viscosidad (23 °C):	1870 mPas

Ejemplo 7 (emulsionante C4) según la invención)

1000 g (4,71 eq.) del poliisocianato modificado con poliacrilato A (V) se agitaron junto con 30 g (0,14 eq.) de ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico (CAPS), 18 g (0,14 moles) de dimetilciclohexilamina y 5 g de acetato de butilo bajo nitrógeno seco durante 5 horas a 80 °C. Después de enfriarse a temperatura ambiente se presentó una disolución clara prácticamente incolora de una mezcla hidrófila de poliisocianatos según la invención con los siguientes datos característicos:

20

Contenido de sólidos:	90 %
Contenido de NCO:	18,2 %
Viscosidad (23 °C):	3400 mPas

Ejemplo 8 (comparación según el documento EP-B 0 540 985, emulsionante C1))

870 g (4,52 eq.) de Desmodur® N 3300 se dispusieron a 100 °C bajo nitrógeno seco y agitación, en el transcurso de 30 min se mezclaron con 130 g (0,37 eq.) del poliéteralcohol descrito en el Ejemplo 1 y se siguió agitando a esta temperatura hasta que después de aproximadamente 2 h el contenido de NCO de la mezcla había caído al valor del 17,4 % correspondiente a una uretanización completa. Después de enfriarse a temperatura ambiente se presentó una mezcla de poliisocianatos clara incolora con los siguientes datos característicos:

25

Contenido de sólidos:	100 %
Contenido de NCO:	17,4 %
Viscosidad (23 °C):	3400 mPas

Ejemplo 9 (comparación según el documento EP-B 0 540 985, emulsionante C1))

870 g (2,47 eq.) de un poliisocianato a base de IPDI que contenía grupos isocianurato presente disuelto al 70 % en acetato de butilo con un contenido de NCO de 11,9 % y una viscosidad de 600 mPas (23 °C) (Desmodur® Z 4470 BA, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE) se mezcló junto con otros 391 g de acetato de butilo a 100 °C bajo nitrógeno seco y agitación, en el transcurso de 30 min se mezcló con 91 g (0,26 eq.) del poliéteralcohol descrito en el Ejemplo 1 y a continuación siguió agitándose a esta temperatura hasta que después de aproximadamente 2,5 h el contenido de NCO de la mezcla había caído al valor del 9,3 % correspondiente a una uretanización completa.

Después de enfriarse a temperatura ambiente, 30 partes en peso de la disolución de poliisocianato clara presente se mezclaron con 70 partes en peso de la mezcla de poliisocianatos del Ejemplo comparativo 8. La mezcla hidrófila de poliisocianatos así obtenida presentó los siguientes datos característicos:

Contenido de sólidos:	91 %
Contenido de NCO:	15,0 %
Viscosidad (23 °C):	2500 mPas

Ejemplo 10 (uso como reticulante para barnices acuosos de PUR de 2C; según la invención [a] y comparativo [b] y [c])

100 partes en peso de una dispersión de poliacrilato hidroxifuncional sin codisolvente acuosa con un contenido de sólidos del 43 % y un contenido de OH del 2,5 %, referido a resina sólida, constituida esencialmente por 48,0 % de metacrilato de metilo, 27,4 % de acrilato de n-butilo, 21,6 % de hidroximetacrilato de alquilo C₃ (producto de adición de óxido de propileno a ácido metacrílico) y 3,0 % de ácido acrílico se mezclaron con 0,5 partes en peso de un antiespumante habitual en el comercio (Foamaster TCX, Henkel). La preparación es ilimitadamente estable durante el almacenamiento.

A la mezcla anteriormente mencionada se añadieron 24,5 partes en peso del poliisocianato según la invención del Ejemplo 1 (correspondientemente a una relación de equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo alcohólicos de 1,5 : 1) y se homogeneizó mediante agitación intensa (2000 rpm). A continuación se ajustó el contenido de sólidos al 40 % mediante la adición de agua.

Para la comparación se preparó un barniz respectivamente a partir de 100 partes en peso de la dispersión de poliacrilato hidroxifuncional anteriormente descrita y 24,0 partes en peso del poliisocianato del Ejemplo 8 ó 27,9 partes en peso de una mezcla de los poliisocianatos de comparación del Ejemplo 8 y 9 en la relación 70 : 30 % según el procedimiento anteriormente descrito. Las relaciones de equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo alcohólicos ascendieron de nuevo a 1,5 : 1.

El tiempo de procesamiento de los barnices listos para su aplicación ascendió a aproximadamente 3 horas. Los barnices se aplicaron sobre placas de vidrio en un espesor de capa de película húmeda de 150 µm (aproximadamente 60 µm secas) y se secaron después de ventilarse 20 minutos bajo condiciones forzadas (30 min / 60 °C). Se obtuvieron películas de barniz con las siguientes propiedades:

Ejemplo 10	[a] (según la invención)	[b] (comparativo)	[c] (comparativo)
Poliisocianato del	Ejemplo 1	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Brillo (20°) ^{a)}	91	89	88
Haze ^{b)}	8,5	8,1	11
Dureza con péndulo ^{c)} [s] inmediatamente / después de 1 d	134/165	77/134	141/181
Secado ^{d)} T3 [+ min]	10	15	10
T4 [+ min]	45	110	40
Corte de viruta ^{e)}	0	1	3

Ejemplo 10		[a] (según la invención)	[b] (comparativo)	[c] (comparativo)
Resistencia a disolventes ^{h)}				
Agua (30 min)		0	0	0
Isopropanol/agua 1:1 (1 min)		0	0 - 1	2
MPA/xileno 1:1 (1 min)		0	1	1
Butilglicol (1 min)		0	0-1	1
Acetona (1 min)		1	1	3
^{a)} Brillo Gardner (ángulo de 20°) (DIN 67530) ^{b)} Velo de brillo / Haze (DIN EN ISO 13803) ^{c)} Dureza con péndulo según König (DIN 53157) ^{d)} Grado de secado (DIN 53150) ^{e)} Evaluación: 0 - 5 (0 = muy bueno; 5 = malo) ^{h)} después de 1 d; evaluación: 0 - 5 (0 = película de barniz sin cambios; 5 = completamente desprendida)				

Los tres poliisocianatos proporcionan películas de barniz de alto brillo con valores de Haze muy bajos. Sin embargo, el barniz basado en la mezcla hidrófila de poliisocianatos preparada según la invención del Ejemplo 1 se seca considerablemente más rápido que el barniz reticulado con el poliisocianato del Ejemplo comparativo 8 preparado basándose en el trímero de HDI modificado no con poliácrlato y también presenta al mismo tiempo una mayor dureza y mejores resistencias a disolventes. Aunque el uso del poliisocianato que contienen IPDI del Ejemplo comparativo 9 también conduce a un secado rápido, proporciona una película de barniz frágil con resistencias a disolventes claramente menores.

Ejemplo 11 a 14 (uso como reticulante para barnices acuosos de PUR de 2C; según la invención)

Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 10, se prepararon barnices transparentes a partir de la dispersión de poliácrlato que contiene grupos hidroxilo descrita en el Ejemplo 10, así como de las mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención del Ejemplo 2, 3, 4 y 5. A este respecto, la relación de equivalentes de grupos NCO con respecto a grupos OH ascendió en todos los casos a 1,5 : 1. Los barnices formulados listos se aplicaron sobre placas de vidrio en un espesor de capa de película húmeda de 150 µm (aproximadamente 60 µm secas) y se secaron después de ventilarse 20 minutos bajo condiciones forzadas. La siguiente tabla muestra las composiciones (partes en peso) de los barnices, así como los datos técnicos de los barnices de los recubrimientos obtenidos a partir de ellos.

Ejemplo		11	12	13	14
Dispersión de poliácrlato del	Ejemplo 10	100	100	100	100
Poliisocianato del	Ejemplo 2	23,0	-	-	-
	Ejemplo 3	-	24,1	-	-
	Ejemplo 4	-	-	22,8	-
	Ejemplo 5	-	-	-	26,8
Foamaster TCX		0,5	0,5	0,5	0,5
Brillo (20°) ^{a)}		90	90	89	88

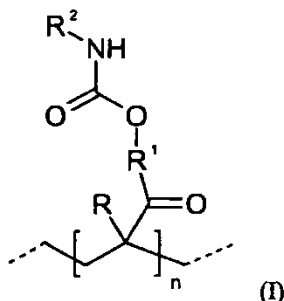
Ejemplo		11	12	13	14
Haze ^{b)}		8,2	8,0	8,5	10,5
Dureza con péndulo ^{c)} [s]	inmediatamente / 1 d	137 / 166	140 / 171	134 / 165	142/178
Secado ^{d)}	T3 [+ min]	10	5	15	0
	T4 [+ min]	40	35	45	30
Resistencia a disolventes ^{f)}					
Agua	(30 min)	0	0	0	0
Isopropanol/agua 1:1	(1 min)	0	0	0 - 1	0
MPA/xileno 1:1	(1 min)	0	0	0 - 1	0
Butilglicol	(1 min)	0	0	0 - 1	0
Acetona	(1 min)	1	0 -	1	0
a) Evaluación, véase el Ejemplo 10)					

- 5 Las mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la invención del Ejemplo 2 a 5, como componentes de reticulante para barnices acuosos de PUR de 2C, también muestran las ventajas en lo referente a la dureza, resistencia a disolventes y secado rápido ya descritas en el Ejemplo 10 para la mezcla hidrófila de poliisocianatos según la invención del Ejemplo 1 (véase el Ejemplo 10 [a]) en comparación con los reticulantes de poliisocianato modificados con no poliacrilato del Ejemplo comparativo 8 y 9 (véase el Ejemplo 10 [b] y [c]).

REIVINDICACIONES

1.- Mezclas hidrófilas de poliisocianatos que contienen

A) al menos un poliisocianato que por lo menos contiene una unidad estructural de fórmula (I)



5 en la que

R es hidrógeno o un grupo metilo,

R¹ es un resto de hidrocarburo que dado el caso contiene heteroátomos con hasta 22 átomos de carbono y

R² es un resto de hidrocarburo con por lo menos un grupo isocianato y además opcionalmente unidades de uretano, alofanato, biuret, uretdiona, isocianurato e/o iminooxadiazindiona y

10 n representa un número entero de 1 a 100,

y puede obtenerse mediante reacción de una parte de los grupos isocianato de un poliisocianato del partida A1) con al menos un monoalcohol A2) que contiene grupos acrilato y/o metacrilato con uretanización y posterior polimerización - o ya iniciada por radicales durante la reacción de uretanización - de los grupos insaturados del producto de reacción así formado en el sentido de una homo o copolimerización con dado el caso otros monómeros insaturados,

usándose una cantidad tal del componente A2) que como máximo se convierten en grupos uretano el 40 % en moles de los poliisocianatos de partida A1) referido a los grupos isocianato ,

B) dado el caso otros poliisocianatos distintos de A) con grupos isocianato alifática, cicloalifática, aromática y/o aralifáticamente unidos

20 y

C) al menos un emulsionante iónico y/o no iónico.

2.- Mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la reivindicación 1, caracterizadas porque los poliisocianatos modificados con poliacrilato usados en el componente A) presentan un contenido de NCO del 5 al 25 % en peso y una funcionalidad NCO promedio ≥ 2 , una viscosidad a 23 °C de 150 a 200.000 mPa·s.

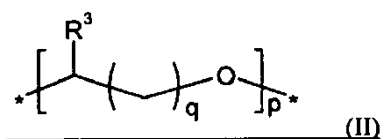
25 3.- Mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque los poliisocianatos de los componentes de poliisocianato A) y B) presentan grupos isocianato unidos exclusivamente alifática y/o cicloalifáticamente.

30 4.- Mezclas hidrófilas de poliisocianatos según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque en el caso del componente de emulsionante C) se trata de productos de reacción de poliisocianatos con poliéteralcoholes de poli(óxido de alquileo) monohidroxílicos que de media estadística presentan de 5 a 35 unidades de óxido de etileno.

5.- Mezclas hidrófilas de poliisocianatos según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque en el caso del componente de emulsionante C) se trata de productos de reacción de los componentes de poliisocianato A) y/o B) con ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico y/o ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico.

35 6.- Mezclas hidrófilas de poliisocianatos según la reivindicación 2, caracterizadas porque los poliisocianatos modificados con poliacrilato usados en el componente A) contienen adicionalmente unidades de poliéter de fórmula

(II)



en la que

R^3 es hidrógeno o un resto alquilo C_1 a C_{10} y

5 p es un número entre 1 y 1000, y

q es 1 a 3,

y/o grupos sulfonato (como SO_3)

y/o grupos fosfato (como PO_4).

10 7.- Procedimiento para la preparación de mezclas hidrófilas de poliisocianatos según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los componentes de poliisocianato A) y dado el caso B) se mezclan con un emulsionante iónico y/o no iónico C) y/o un emulsionante tal se genera *in situ* mediante reacción de los componentes de poliisocianato A) y dado el caso B) con compuestos iónicos y/o no iónicos hidrófilos y reactivos con isocianatos, eligiéndose las cantidades de los componentes de partida independientemente del procedimiento de preparación de forma que el emulsionante se encuentra en una cantidad del 2 al 60 % en peso, referido a la cantidad total de los componentes A) a C).

15

8.- Uso de las mezclas hidrófilas de poliisocianatos según una de las reivindicaciones 1 a 6 como componente de partida en la preparación de plásticos de poliuretano o como componente de reticulante para aglutinantes de barnices o componentes de aglutinantes de barnices solubles o dispersables en agua.

9.- Agente de recubrimiento que contiene poliisocianatos hidrófilos según una de las reivindicaciones 1 a 6.

20 10.- Sustratos recubiertos con agentes de recubrimiento según la reivindicación 9.