

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 314**

51 Int. Cl.:
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05715754 .7**
96 Fecha de presentación: **05.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1727843**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.12.2006**

54 Título: **DISPERSIONES ACUOSAS DE PUR CON ADHERENCIA MEJORADA.**

30 Prioridad:
18.03.2004 DE 102004013259

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.02.2012

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

72 Inventor/es:
MÜNZMAY, Thomas;
POHL, Torsten y
KLIPPERT, Uwe

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 373 314 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

Dispersiones acuosas de PUR con adherencia mejorada

La invención se refiere a nuevas dispersiones acuosas de poliéster-poliuretano, a agentes de recubrimiento que contienen estas dispersiones, así como a los barnices preparados a partir de las mismas.

5 Las dispersiones de poliuretano iónicamente modificadas y sus preparaciones acuosas son estado de la técnica conocido. Un campo de uso importante de las preparaciones acuosas de poliuretanos iónicamente modificados se encuentra en el sector del barnizado de piezas de plástico.

Desde hace años, los esfuerzos para ahorrar peso en el automóvil van acompañados del uso cada vez mayor de plástico, también en la zona interior. Debido a los requisitos estéticos y técnicos, las piezas de plástico normalmente se barnizan en el automóvil para proteger al plástico de influencias externas como la luz del sol, exposición química, 10 térmica y mecánica, para lograr determinados tonos de color y efectos de color, para cubrir defectos de la superficie del plástico o para conferir a la superficie del plástico un tacto agradable (háptica). Para mejorar las propiedades hápticas de las piezas de plástico en el interior del automóvil, en los últimos años se usan cada vez más los llamados barnices de tacto suave ("Softfeel"). El "efecto de tacto suave" ("Softfeel") en el sentido de la presente invención designa una sensación al tacto especial (háptica) de la superficie barnizada. Esta háptica puede describirse con 15 términos como aterciopelada, suave, gomosa o cálida, mientras que, por ejemplo, la superficie de una carrocería de automóvil barnizada o también una lámina de plástico sin barnizar o recubierta con un barniz transparente o de cubrición habitual como, por ejemplo, ABS, Makrolon® (policarbonato, Bayer AG) o Plexiglas tiene un tacto frío y liso.

20 Siguiendo la tendencia de evitar las emisiones de disolventes al medioambiente, en los últimos años se han impuesto los barnices acuosos de tacto suave ("Softfeel") basados en la química de los poliuretanos como se dio a conocer a modo de ejemplo en el documento DE-A1 44 06 159. Estos barnices también proporcionan, además de un excelente efecto de tacto suave ("Softfeel"), recubrimientos con buena resistencia y acción protectora para el sustrato de plástico.

25 Pero entretanto se ha mostrado también que estos barnices no tienen una suficiente adherencia a numerosos sustratos de plástico. Para eliminar esta desventaja, el sistema de barniz de piezas de plástico de alta calidad se realiza en dos o tres capas según el estado de la técnica actual. Un sistema de barniz de este tipo está compuesto por imprimación (capa de fondo), dado el caso una capa de base y una capa de cubrición. La imprimación asume a este respecto la función del promotor de la adherencia entre el sustrato y el barniz.

30 Por tanto, en el sector del barnizado de piezas de plástico se pregunta por productos que dispongan de buenas propiedades de tacto suave ("Softfeel") y al mismo tiempo de una buena adherencia a los sustratos. Entonces, éstos también pueden usarse sin imprimación en un sistema de barniz de una sola capa.

35 En el documento DE-A1 2 651 506 se da a conocer un procedimiento para la preparación de poliuretanos dispersables en agua. Sin embargo, estos productos de procedimiento no son adecuados para el uso como barniz de tacto suave ("Softfeel") de una sola capa de piezas de plástico debido a que no disponen de las propiedades de adherencia necesarias.

En el documento DE-A1 44 06 159 también se describen barnices de tacto suave ("Softfeel"). Sin embargo, allí no se obtienen propiedades de adherencia satisfactorias de las capas de barniz.

40 La exposición del documento DE-A1 101 38 765 da a conocer que el uso de poliésteres iniciados con dioles aromáticos en dispersiones acuosas de poliuretano (PUR) conduce a productos que, debido a su adherencia mejorada, son adecuados como aglutinante de imprimación sobre distintos sustratos. Pero debido a su háptica insuficiente, los productos no son adecuados como barnices de tacto suave ("Softfeel").

El objetivo de la presente invención consistió en proporcionar dispersiones acuosas de poliuretano que fueran adecuadas como barnices de tacto suave ("Softfeel") y al mismo tiempo dispusieran de una adherencia excelente a sustratos de plástico.

45 Se ha encontrado ahora que las dispersiones de poliuretano contienen poliésteres, presentando éstas una proporción de poliésteres basados en ácidos dicarboxílicos aromáticos de más del 60 % en peso que mejoran esencialmente las propiedades de adherencia de los revestimientos preparados con éstas sobre sustratos de plástico.

50 Es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de dispersiones de resina de poliéster-poliuretano, caracterizado porque se hace reaccionar

i) uno o varios componentes de polioli i) con un peso molecular promedio de al menos 300 Dalton, siendo al

menos uno de los componentes un poliéster y ascendiendo la proporción de poliéster a base de ácidos policarboxílicos aromáticos a más del 60 % en peso,

ii) dado el caso uno o varios componentes de poliol con un peso molecular promedio de 62 a 299 Dalton,

5 iii) dado el caso un compuesto monofuncional en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato con un contenido de óxido de etileno de al menos el 50 % en peso y un peso molecular de al menos 400 Dalton con

iv) un poliisocianato dando un prepolímero,

este prepolímero se disuelve en un disolvente orgánico y se hace reaccionar con

v) una o varias poliaminas alifáticas con un peso molecular de 60 a 300 Dalton o hidracina y

vi) una diamina alifática hidrofílica,

10 a continuación se precipita la dispersión mediante la adición de agua y se elimina el disolvente orgánico.

También son objeto de la presente invención dispersiones de resina de poliéster-poliuretano que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención.

En el marco de la invención, el término "poliuretano" también comprende "poliuretano-poliureas", es decir, compuestos de alto peso molecular que además de grupos uretano también contienen grupos urea.

15 Componentes estructurales i) adecuados para las dispersiones acuosas de resina de poliéster-poliuretano según la invención son compuestos orgánicos que contienen al menos dos grupos hidroxilo libres que pueden reaccionar con grupos isocianato. Ejemplos de compuestos de este tipo son compuestos de mayor peso molecular de las clases de los poliésteres, poliésteramidas, poliolicarbonatos, poliolicetales y poliolicéteres con pesos moleculares de al menos 300, preferiblemente de 500 a 8000, con especial preferencia de 800 a 5000. Compuestos preferidos son, por
20 ejemplo aquellos que contienen dos grupos hidroxilo (difuncionales) como polidolicésteres o polidolicarbonatos.

Como poliolicésteres i) se consideran polidolicésteres especialmente lineales o también poliolicésteres débilmente ramificados como pueden prepararse de manera conocida a partir de ácidos di- o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos o sus anhídridos como, por ejemplo, ácido succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebáico, nonanodicarboxílico, decanodicarboxílico, tereftálico, isoftálico, o-ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico o trimelítico, así como anhídridos de ácido como anhídrido de ácido o-ftálico, trimelítico o succínico, o su mezcla, y alcoholes polihidroxílicos como, por ejemplo, etanodiol, di-, tri-, tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol, di-, tri-, tetrapropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-dihidroxiciclohexano, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol o sus mezclas, dado el caso usando conjuntamente polioles de mayor funcionalidad como trimetilolpropano o glicerina. Como alcoholes polihidroxílicos para la preparación de los poliolicésteres i) naturalmente también pueden considerarse compuesto di- y polihidroxílicos cicloalifáticos y/o aromáticos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres también pueden usarse los anhídridos de ácidos policarboxílicos correspondientes o ésteres de ácidos policarboxílicos correspondientes de alcoholes inferiores o sus mezclas para la preparación de los poliolicésteres i).

35 Como componentes de poliol también se consideran homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas que se obtienen preferiblemente mediante la adición de lactonas o mezclas de lactonas como butirólactona, ε-caprolactona y/o metil-ε-caprolactona a moléculas de iniciador difuncionales y/o de mayor funcionalidad adecuadas como, por ejemplo, los alcoholes polihidroxílicos de bajo peso molecular previamente mencionados como componentes estructurales para poliolicésteres.

40 Como componentes de poliol i) también se consideran policarbonatos que presentan grupos hidroxilo, por ejemplo, aquellos que pueden prepararse mediante la reacción de dioles como 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol con carbonatos de diarilo, por ejemplo, carbonato de difenilo, carbonato de dialquilo como carbonato de dimetilo o fosgeno con un peso molecular de 800 a 5.000.

45 Como componentes estructurales aromáticos i) se consideran preferiblemente poliolicésteres basados en ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos como ácido o-ftálico, iso-ftálico y tereftálico y glicoles como 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol). Se usan con especial preferencia los ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus anhídridos en mezcla con polidolicésteres basados en ácido adípico y glicoles como 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol). También se usan con especial preferencia polímeros mixtos de 1,6-hexanodiol con ε-caprolactona y carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo
50 con un peso molecular de 1.000 a 4.000, así como polidolicarbonatos con un peso molecular de 1.000 a 3.000.

También se prefieren polímeros mixtos de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos o sus anhídridos y los glicoles

mencionados.

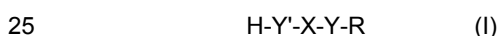
5 Como componentes de poliol i) se consideran además polioléteres, por ejemplo, los productos de poliadición de óxidos de estireno, de óxido de etileno, de óxido de propileno, de tetrahidrofurano, de óxido de butileno, de epiclorhidrina, así como sus productos de adición mixta y de injerto, así como los polioléteres obtenidos por condensación de alcoholes polihidroxílicos o mezclas de los mismos y por alcoxilación de alcoholes polihidroxílicos, aminas y aminoalcoholes.

10 Es esencial según la invención que la proporción de grupos ácido carboxílico aromáticos referida a la totalidad de los grupos ácido carboxílico usados para la preparación del componente de poliéster en el componente de poliol i) ascienda a al menos el 60 % en moles, preferiblemente a al menos el 70 % en moles y con especial preferencia a al menos el 80 % en moles. Referido al componente de poliol i), la proporción de poliéster basada en ácidos policarboxílicos aromáticos ascenderá preferiblemente a más del 60 % en peso.

15 Componentes estructurales ii) adecuados son dioles del intervalo de peso molecular 62 a 299. Como tales se consideran, por ejemplo, los alcoholes polihidroxílicos, especialmente dihidroxílicos, mencionados para la preparación de los componentes estructurales i), así como además polidiolésteres de bajo peso molecular como, por ejemplo, ésteres bis-(hidroxietílicos) de ácido adípico u productos de homoadición y adición mixta de óxido de etileno o de óxido de propileno de cadena corta iniciados con dioles aromáticos. Componentes estructurales ii) preferidos son 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y 2,2-dimetil-1,3-propanodiol. Se prefieren especialmente 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol.

20 Las dispersiones de resina de poliéster-poliuretano según la invención presentan, referido al sólido, un contenido del 0 al 4 % en peso de unidades de óxido de etileno incorporadas en la posición terminal y/o lateral que pueden incorporarse de manera sencilla mediante el uso conjunto de los componentes estructurales iii) en el proceso de poliadición de isocianato.

Los componentes estructurales hidrófilos iii) para la incorporación de cadenas hidrófilas en la posición terminal que presentan unidades de óxido de etileno son compuestos de fórmula (I)



en la que

R representa un resto de hidrocarburo monovalente con 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un resto alquilo sin sustituir con 1 a 4 átomos de carbono,

30 X representa una cadena de poli(óxido de alquileno) con 5 a 90, preferiblemente 20 a 70 miembros de cadena, que está constituida por al menos el 40 %, preferiblemente al menos el 65 %, de unidades de óxido de etileno y que, además de las unidades de óxido de etileno, puede estar constituida por unidades de óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de estireno, prefiriéndose de entre las unidades anteriormente mencionadas las unidades de óxido de propileno, y

35 Y/Y' representa oxígeno o también representa -NR'- correspondiéndose R' en lo referente a su definición con R o hidrógeno.

40 Preferiblemente se usan componentes estructurales monofuncionales iii), pero sólo en cantidades molares ≤ 10 % en moles, referido al poliisocianato usado, para garantizar la estructura de alto peso molecular deseada de los elastómeros de poliuretano. En el caso de uso de mayores cantidades molares de poliésteres de óxido de alquileno monofuncionales es ventajoso el uso conjunto de compuestos trifuncionales que presentan átomos de hidrógeno reactivos con isocianato, pero con la condición de que la media de la funcionalidad de los compuestos de partida i) a iii) no sea superior a 2,7, preferiblemente no sea superior a 2,3. La preparación de los componentes estructurales hidrófilos monofuncionales se realiza en analogía al modo descrito en los documentos DE-A 2 314 512 o DE-A 2 314 513 o US-A 3 905 929 o US-A 3 920 598 mediante alcoxilación de un iniciador monofuncional como, por ejemplo, n-butanol o N-metil-butilamina usando óxido de etileno y dado el caso otro óxido de alquileno como, por ejemplo, óxido de propileno.

45 Como componentes estructurales iii) se prefieren los polímeros mixtos de óxido de etileno con óxido de propileno con una proporción másica de óxido de etileno superior al 50 %, con especial preferencia del 55 al 89 %.

50 En una forma de realización preferida, como componentes estructurales iii) se usan compuestos con un peso molecular de al menos 400 Dalton, preferiblemente de al menos 500 Dalton, y con especial preferencia de 1200 a 4500 Dalton.

Como componentes estructurales iv) son adecuados compuestos orgánicos discretos que presentan al menos

dos grupos isocianato libres por molécula como, por ejemplo, diisocianatos $X(NCO)_2$ en la que X representa un resto de hidrocarburo alifático divalente con 4 a 12 átomos de carbono, un resto de hidrocarburo cicloalifático divalente con 6 a 15 átomos de carbono, un resto de hidrocarburo aromático divalente con 6 a 15 átomos de carbono o un resto de hidrocarburo aralifático divalente con 7 a 15 átomos de carbono. Otros ejemplos de compuestos que pueden usarse como componente de diisocianato se describen, por ejemplo, por W. Siefken en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, pág. 75-136.

Ejemplos de diisocianatos que van a usarse preferiblemente son tetrametilendiisocianato, metilpentametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 4,4'-diisocianatodiclohexil-metano, 4,4'-diisocianato-(2,2)-diclohexilpropano, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,2'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano, p-xililendiisocianato, 1,3- y 1,4-diisocianatometil-benceno, así como mezclas constituidas por estos compuestos. Se prefieren especialmente 1,6-hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforondiisocianato) y 4,4'-diisocianato-diclohexilmetano.

Evidentemente también es posible usar (conjuntamente) en proporciones los poliisocianatos de mayor funcionalidad en sí conocidos de la química de los poliuretanos, o también poliisocianatos modificados en sí conocidos que presentan, por ejemplo, grupos carbodiimida, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos uretano y/o grupos biuret.

Como componentes estructurales v) se consideran poliaminas primarias y/o secundarias alifáticas y/o alicíclicas, se prefieren, por ejemplo, 1,2-etanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (isoforondiamina), piperazina, 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano, dihidrazida de ácido adípico o dietilentriamina, así como hidracina o hidracina hidratada.

Otras poliaminas adecuadas comprenden poliéterpoliaminas que se llevan a cabo formalmente por medio de la sustitución de los grupos hidroxilo de los polioléteres anteriormente descritos con grupos amino. Tales poliéterpoliaminas pueden prepararse mediante reacción de los polioléteres correspondientes con amoniaco y/o aminas primarias.

Como componentes estructurales v) se prefieren especialmente 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (isoforondiamina), 1,2-etanodiamina, piperazina y dietilentriamina.

Las dispersiones de resina de poliéster-poliuretano según la invención presentan, referido al sólido, un contenido de 1,5 a 30, preferiblemente de 3 a 13,5 mmoles de sales de metales alcalinos de ácidos sulfónicos/100 g de resina de poliuretano. La incorporación de grupos iónicos de este tipo se produce de manera conocida mediante el uso conjunto de componentes estructurales vi) como, por ejemplo, di- o poliaminas que contienen grupos sulfonato alcalino en la síntesis de las resinas de poliuretano según la invención. Ejemplos de compuestos vi) adecuados son las sales alcalinas de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico. Se prefiere la sal de sodio. Evidentemente, los ácidos sulfónicos libres también pueden incorporarse en el proceso de poliadición de isocianato. Entonces, éstos deben neutralizarse antes de la transferencia de las resinas de poliuretano al agua, por ejemplo, mediante adición de hidróxidos alcalinos, hidrogenocarbonatos alcalinos o carbonatos alcalinos.

Normalmente se usan 20 a 94,5 partes en peso, preferiblemente 30 a 80 partes en peso, y con especial preferencia 50 a 76,5 partes en peso del componente i), del 0 al 30 % en peso, preferiblemente del 0 al 15 % en peso del componente ii), 0 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,5 a 6 partes en peso del componente iii), 4,5 a 50 partes en peso, preferiblemente 5 a 30 partes en peso y con especial preferencia 7,5 a 20 partes en peso del componente iv), 0,5 a 13 partes en peso, preferiblemente 1 a 5 partes en peso del componente v) y 0,5 a 8 partes en peso, preferiblemente 1,5 a 5,5 partes en peso del componente vi), con la condición de que la suma de los componentes dé el 100 % en peso.

La preparación de las dispersiones de resina de poliuretano según la invención se realiza según el procedimiento de acetona (D. Dieterich en Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, tomo E20, pág. 1670-81 (1987)).

En el procedimiento de acetona, la síntesis de las preparaciones acuosas de resinas de poliuretano en las que se basan las dispersiones según la invención se realiza en un proceso de varias etapas.

En una primera etapa, a partir de los componentes estructurales i) a iv) se sintetiza un prepolímero que contiene grupos isocianato. Las cantidades de uso de los componentes individuales se dimensionan a este respecto de forma que resulte un valor característico de isocianato de 1,1 a 3,5, preferiblemente de 1,3 a 2. El contenido de isocianato de los prepolímeros se encuentra entre el 1,5 y el 7,5 %, preferiblemente entre el 2 y el 4,5 % y con especial preferencia entre el 2,5 y el 3,5 %. Además, en el dimensionamiento de los componentes estructurales i) a iv) debe considerarse que la funcionalidad promedio en número aritmética se encuentra entre 1,80 y 3,50, preferiblemente entre 1,95 y 2,25.

5 En una segunda etapa, el prepolímero preparado en la etapa 1 se disuelve en un disolvente orgánico al menos parcialmente miscible con agua que no lleva grupos reactivos con isocianato. El disolvente preferido es acetona. Pero también pueden usarse otros disolventes como, por ejemplo, 2-butanona, tetrahidrofurano o dioxano o mezclas de estos disolventes. Las cantidades de disolventes que van a usarse se dimensionan de forma que resulte un contenido de sólidos del 20 al 80 % en peso, preferiblemente del 30 al 50 % en peso, con especial preferencia del 35 al 45 % en peso.

10 En una tercera etapa, la disolución de prepolímero que contiene isocianato se hace reaccionar con mezclas de componentes estructurales aminofuncionales v) a vi) con extensión de cadenas dando la resina de poliuretano de alto peso molecular. Las cantidades de los componentes estructurales se dimensionan de forma que por mol de grupos isocianato del prepolímero disuelto resulten 0,3 a 0,93 moles, preferiblemente 0,5 a 0,85 moles, de grupos amino primarios y/o secundarios de los componentes estructurales v) a vi). La funcionalidad isocianato promedio en número aritmética de la resina de poliéster-poliuretano resultante según la invención asciende a entre 1,55 y 3,10, preferiblemente a entre 1,90 y 2,35. El peso molecular numérico medio aritmético (Mn) asciende a entre 4500 y 250000, preferiblemente a entre 10000 y 80000 Dalton.

15 En una cuarta etapa, la resina de poliuretano de alto peso molecular se precipita en forma de una dispersión de partículas finas mediante la adición de agua a la disolución.

Dado el caso, entre la tercera y la cuarta etapa se neutralizan los grupos ácido sulfónico libres incorporados.

20 En una quinta etapa, el disolvente orgánico se separa completa o parcialmente por destilación, dado el caso a presión reducida. La cantidad de agua se dimensiona en la etapa cuatro de forma que las dispersiones acuosas de resina de poliéster-poliuretano según la invención presenten un sólido del 30 al 65, preferiblemente del 35 al 55 % en peso.

25 Los agentes de recubrimiento que contienen las dispersiones de resina de poliéster-poliuretano según la invención pueden usarse como barnices acuosos de tacto suave ("Softfeel") ya que destacan por una excelente adherencia tanto a diversas superficies de sustrato, preferiblemente sustratos de plástico, como también a las posteriores capas de barniz, por una resistencia a la condensación y a disolventes mejorada del sistema de barniz total y por sus COV extremadamente bajos.

Por tanto, también son objeto de la presente invención agentes de recubrimiento que contienen

- A) 15 a 45 partes en peso de una dispersión acuosa de resina de poliéster-poliuretano según la invención,
- B) 15 a 45 partes en peso de un aglutinante hidroxifuncional, acuoso o diluible en agua,
- 30 C) 0 a 60 partes en peso de cargas inorgánicas y/o agentes de mateado,
- D) 1 a 60 partes en peso de un poliisocianato,
- E) 0,1 a 30 partes en peso de pigmentos y
- F) 1 a 15 partes en peso de coadyuvantes de barniz habituales,

dando la suma de los componentes 100.

35 Los agentes de recubrimiento según la invención contienen 15 a 45 partes en peso, preferiblemente 25 a 37,5 partes en peso, con especial preferencia 30 a 35 partes en peso de A), 15 a 45 partes en peso, preferiblemente 25 a 37,5 partes en peso, con especial preferencia 30 a 35 partes en peso de B), 0 a 60 partes en peso, preferiblemente 4 a 45 partes en peso, con especial preferencia 7,5 a 30 partes en peso de C), 1 a 60 partes en peso, preferiblemente 2,5 a 30 partes en peso, con especial preferencia 4 a 20 partes en peso de D), 0,1 a 15 partes en peso, preferiblemente 5 a 25 partes en peso, con especial preferencia 10 a 20 partes en peso de E) y 1 a 15 partes en peso, preferiblemente 1,5 a 10 partes en peso, con especial preferencia 2 a 6 partes en peso de F).

45 Componentes de agentes de recubrimiento B) adecuados son polímeros hidroxifuncionales de las clases de los poliésteres, poliuretanos y poliacrilatos o polímeros mixtos, de injerto o copolímeros de los tipos de polímeros mencionados como se describen, por ejemplo, en el documento EP A 0 542 105. Se prefieren especialmente preparaciones acuosas o diluibles en agua de poliuretanos hidroxifuncionales o poliacrilatos o polímeros de injerto de acrilatos en poliuretanos. Se prefieren especialmente preparaciones acuosas o diluibles en agua de poliuretanos hidroxifuncionales del tipo poliéster-poliuretano.

50 Como componentes de agentes de recubrimiento D) se usan poliisocianatos con grupos NCO libres. Son adecuados, por ejemplo, por una parte, aquellos basados en isoforondiisocianato, hexametildiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, bis-(4-isocianatociclohexano)-metano o 1,3-diisocianatobenceno o basados en

5 poliisocianatos de barniz como poliisocianatos que presentan grupos alofanato, uretdiona, biuret o isocianurato de 1,6-diisocianatohexano, isoforondiisocianato o bis-(4-isocianatociclohexano)-metano, o poliisocianatos de barniz que presentan grupos uretano basados en 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno o isoforondiisocianato y, por otra parte, compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular como trimetilolpropano, los propanodiolos o butanodiolos isoméricos o mezclas discrecionales de compuestos polihidroxílicos de este tipo.

10 Como componentes de agentes de recubrimiento D) se prefieren poliisocianatos de baja viscosidad, hidrófobos o hidrofílicos con grupos isocianato libres a base de isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, se prefieren especialmente isocianatos alifáticos o cicloalifáticos. Estos poliisocianatos presentan a 23 °C en general una viscosidad de 10 a 3500 mPas. En caso de que sea necesario, los poliisocianatos pueden usarse en mezcla con pequeñas cantidades de disolventes inertes para reducir la viscosidad a un valor dentro del intervalo mencionado. También puede usarse triisocianatononano solo o en mezclas como componente de reticulante. Los poliisocianatos solubles o dispersables en agua pueden obtenerse, por ejemplo, por modificación con grupos carboxilato, sulfonato y/o poli(óxido de etileno) y/o grupos poli(óxido de etileno)/poli(óxido de propileno).

15 Es posible una hidrofiliación de los poliisocianatos, por ejemplo, mediante reacción con cantidades inferiores a la equivalente de poliéteralcoholes hidrófilos monohidroxílicos. La preparación de poliisocianatos hidrofílicos de este tipo se describe, por ejemplo, en el documento EP A 0 540 985. También son muy adecuados los poliisocianatos que contienen grupos alofanato descritos en el documento EP A 0 959 087 que se preparan mediante reacción de poliisocianatos puros en monómero con poliéteralcoholes de poli(óxido de etileno) en condiciones de alofanatización. También son adecuadas las mezclas de poliisocianatos basados en triisocianatononano dispersables en agua descritas en el documento DE-A 10 007 8 21, así como poliisocianatos hidrofílicos con grupos iónicos (grupos sulfonato, fosfonato) como se describen, por ejemplo, en el documento DE-A 10 024 624. Igualmente también es posible la hidrofiliación mediante la adición de emulsionantes habituales en el comercio.

20 Se prefiere el uso de poliisocianatos hidrófilamente modificados como componente de agente de recubrimiento D). Se prefieren especialmente poliisocianatos modificados con grupos sulfonato como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 10 024 624 pág. 3 línea 22 a pág. 5 línea 34 y pág. 6 línea 40 a pág. 7 línea 50 y pág. 9 línea 38 a línea 50.

En principio, naturalmente también es posible el uso de mezclas de distintas resinas de reticulante.

Las dispersiones de resina de poliéster-poliuretano según la invención pueden usarse para barnizar sustratos.

30 Sustratos adecuados son sustratos de plástico, por ejemplo, copolímeros de estireno como ASA (acrilonitrilo-estireno-éster acrílico) o mezclas de ASA, ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), mezclas de ABS como ABS-policarbonato, policarbonato (PC), así como PC/PBTP (policarbonato/poli(tereftalato de butileno)), PA (poliamida), así como mezclas de PA/ABS o poliuretanos que se prepararon en el proceso RIM (= moldeo por inyección reactiva, de "Reaction Injection Molding") o RRiM (= RIM reforzado, de "Reinforced RIM"). Otros sustratos adecuados son madera, metal, cuero o textiles.

35 También son objeto de la presente invención sustratos de plástico recubiertos con agentes de recubrimiento que contienen las dispersiones de poliéster-poliuretano según la invención.

También es objeto de la invención un sistema de barniz que contiene un sustrato, una o varias capas de barniz, caracterizado porque al menos una de las capas de barniz contiene las dispersiones de resina de poliéster-poliuretano según la invención. Se prefiere un sistema de barniz de una sola capa.

40 **Ejemplos**

Mientras que no se especifique de otro modo, todos los datos en porcentaje se refieren a porcentaje en peso.

Las mediciones de la viscosidad se realizaron con un viscosímetro de cono-plato Physica Viscolab LC3 ISO de la empresa Physica, Stuttgart, Alemania, según DIN 53019 con un gradiente de cizallamiento de 40 s⁻¹.

45 La determinación del tamaño medio de partícula se realizó mediante espectroscopía de correlación láser (Zetasizer[®] 1000, Malvern Instruments, Herrenberg, Alemania).

Los índices de OH especificados se calcularon a partir de los monómeros usados.

Índices de acidez: procedimiento de determinación DIN ISO 3682.

I) Protocolo general de preparación para poliésteres

50 En un recipiente de reacción de 5 l con agitador, camisa calefactora, termómetro, columna de destilación y entrada de nitrógeno se pesan los componentes de ácido y se funden bajo una corriente de nitrógeno de 10 - 12 l/h a 160 °C.

5 A continuación se conecta el agitador, se añaden los componentes de diol y la corriente de nitrógeno se reduce a 7 - 8 l/h. La mezcla de reacción se calienta lentamente hasta 200 °C. A este respecto, la tasa de calentamiento se regula de forma que la temperatura en la cabeza de la columna no sobrepase 105 °C. La mezcla de reacción se mantiene a 200 °C hasta que la temperatura de la cabeza de la columna caiga por debajo de 90 °C. Entonces, la columna se retira y la corriente de nitrógeno se eleva a 30 - 32 l/h. Bajo estas condiciones de reacción se agita hasta que se alcance un índice de acidez inferior a 1.

I.1 Poliéster A

Ácido adípico	7,1 moles = 1036,6 g
1,6-Hexanodiol	5,4 moles = 637,2 g
Neopentilglicol	2,7 moles = 280,8 g
Agua	-14,2 moles = 255,6 g
Éster	1,0 mol = 1699,0 g
<hr/>	
Índice de OH = 66,0 mg de KOH/g	

I.2 Poliéster B

Anhídrido de ácido ftálico	7,66 moles = 1133,7 g
1,6-Hexanodiol	8,66 moles = 1021,9 g
Agua	- 7,66 moles = 137,9 g
Éster	1,00 mol = 2015,0 g
<hr/>	
Índice de OH = 55,7 mg de KOH/g	

10

I.3 Poliéster C

Ácido adípico	2,9 moles = 423,4 g
Anhídrido de ácido ftálico	10,0 moles = 1480,0 g
1,6-Hexanodiol	13,3 moles = 1569,4 g
Neopentilglicol	1,3 moles = 134,2 g
Agua	- 15,8 moles = 284,4 g
Éster	(1,7 moles) = 3322,6 g
<hr/>	
Índice de OH = 57,4 mg de KOH/g	

II. Componente de agente de recubrimiento

Bayhydrol® XP 2429: dispersión acuosa de poliéster-poliuretano hidroxifuncional (Bayer AG, Leverkusen, DE)
 Contenido de sólidos: 55 % en peso en agua/NMP
 Contenido de grupos hidroxilo: 0,8 % en peso

Ejemplo 1: Comparación (análogamente al Ejemplo 1 del documento DE-A 2 651 506)

1632 partes de poliéster (A) se deshidratan a 100 °C a vacío de aproximadamente 14 torr (1,9 kPa) y después de la adición de 85 partes de un monoalcohol de poliéter de N-butanol, óxido de etileno y óxido de propileno (en la relación molar 83:17) de índice de OH 30 se mezclan con una mezcla de 244,2 partes de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforondiisocianato, Desmodur® I, Bayer AG Leverkusen) y 185 partes de 1,6-hexanodiisocianato (Desmodur® H, Bayer AG Leverkusen). La mezcla se agita a 100 °C hasta que presenta un contenido del 4,6 % de isocianato (teórico = 4,78 %). Después de enfriarse a 50-60 °C se añaden 3200 partes de acetona anhidra. En esta disolución acetónica se agita lentamente una mezcla de 107 partes de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 13,3 partes de N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfonato de sodio y 10 partes de hidracina monohidratada disuelta en 260 partes de agua.

20 Después de agitar 10 minutos, 3380 partes de agua se incorporan lentamente con agitación vigorosa. A este respecto se forma una dispersión blanca azulada del sólido en una mezcla de agua y acetona. Después de la eliminación por destilación de la acetona queda una dispersión acuosa con un contenido de sólidos del 40 ± 1 % en peso. La medición del diámetro de partículas mediante correlación láser da un valor de aproximadamente 230 nm.

25 El sólido de la dispersión contiene un 2,9 % de segmentos de poli(óxido de etileno) y 3,1 mmoles de grupos sulfonato (-SO₃[⊖]) por 100 g de sólido.

30

La proporción de grupos ácido carboxílico aromáticos referida a la totalidad de grupos ácido carboxílico del componente estructural i) asciende al 0 % en peso.

Ejemplo 2: Comparación

5 Una mezcla de 1275 partes de poliéster (A) y 500 partes de poliéster (B) se deshidrata a 110 °C a vacío de aproximadamente 14 torr (1,9 kPa) y a continuación se mezcla a 70 °C con 300,7 partes de 1,6-hexanodiisocianato (Desmodur® H, Bayer AG Leverkusen). La mezcla se agita a 100 °C hasta que presenta un contenido del 3,00 % (teórico = 3,20 %) de isocianato. Después de enfriarse a 50-60 °C se añaden 3690 partes de acetona anhidra. En esta disolución acetónica se agita lentamente una mezcla de 42,75 partes de N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfonato de sodio y 17,4 partes de etilendiamina disuelta en 390 partes de agua. Después de agitar 10 minutos, 2850 partes
10 de agua se incorporan lentamente con agitación vigorosa. A este respecto se forma una dispersión blanca azulada del sólido en una mezcla de agua y acetona. Después de la eliminación por destilación de la acetona queda una dispersión acuosa.

El contenido de sólidos se ajusta al 40 ± 1 % en peso mediante la adición de agua.

La medición del diámetro de partículas mediante correlación láser dio un valor de aproximadamente 94 nm.

15 El sólido de la dispersión contiene 10,3 mmoles de grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^\ominus$) por 100 g de sólido.

La proporción de grupos ácido carboxílico aromáticos referida a la totalidad de grupos ácido carboxílico del componente estructural i) asciende al 26,5 % en moles.

Ejemplo 3: Comparación

20 Una mezcla de 850 partes de poliéster (A) y 1000 partes de poliéster (B) se deshidrata a 110 °C a vacío de aproximadamente 14 torr (1,9 kPa) y a continuación se mezcla a 70 °C con 300,7 partes de 1,6-hexanodiisocianato (Desmodur® H, Bayer AG Leverkusen). La mezcla se agita a 100 °C hasta que presenta un contenido del 2,79 % (teórico = 3,08 %) de isocianato. Después de enfriarse a 50-60 °C se añaden 3800 partes de acetona anhidra. En esta disolución acetónica se agita lentamente una mezcla de 42,75 partes de N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfonato de sodio y 17,4 partes de etilendiamina disuelta en 390 partes de agua. Después de agitar 10 minutos, 2950 partes
25 de agua se incorporan lentamente con agitación vigorosa. A este respecto se forma una dispersión blanca azulada del sólido en una mezcla de agua y acetona. Después de la eliminación por destilación de la acetona queda una dispersión acuosa.

El contenido de sólidos se ajusta al 40 ± 1 % en peso mediante la adición de agua.

La medición del diámetro de partículas mediante correlación láser dio un valor de aproximadamente 103 nm.

30 El sólido de la dispersión contiene 10,3 mmoles de grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^\ominus$) por 100 g de sólido.

La proporción de grupos ácido carboxílico aromáticos referida a la totalidad de grupos ácido carboxílico del componente estructural i) asciende al 51,9 % en moles.

Ejemplo 4: Según la invención

35 Una mezcla de 425 partes de poliéster (A) y 1500 partes de poliéster (B) se deshidrata a 110 °C a vacío de aproximadamente 14 torr (1,9 kPa) y a continuación se mezcla a 70 °C con 300,7 partes de 1,6-hexanodiisocianato (Desmodur® H, Bayer AG Leverkusen). La mezcla se agita a 100 °C hasta que presenta un contenido del 2,74 % (teórico = 2,98 %) de isocianato. Después de enfriarse a 50-60 °C se añaden 3955 partes de acetona anhidra. En esta disolución acetónica se agita lentamente una mezcla de 42,75 partes de N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfonato de sodio y 17,4 partes de etilendiamina disuelta en 390 partes de agua. Después de agitar 10 minutos, 3050 partes
40 de agua se incorporan lentamente con agitación vigorosa. A este respecto se forma una dispersión blanca azulada del sólido en una mezcla de agua y acetona. Después de la eliminación por destilación de la acetona queda una dispersión acuosa.

El contenido de sólidos se ajusta al 40 ± 1 % en peso mediante la adición de agua.

La medición del diámetro de partículas mediante correlación láser dio un valor de aproximadamente 159 nm.

45 El sólido de la dispersión contiene 9,9 mmoles de grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^\ominus$) por 100 g de sólido.

La proporción de ácidos policarboxílicos aromáticos en el componente estructural i) asciende al 76,4 % en moles.

Ejemplo 5: Según la invención

2000 partes de poliéster (B) se deshidratan a 110 °C a vacío de aproximadamente 14 torr (1,9 kPa) y a continuación se mezclan a 70 °C con 300,7 partes de 1,6-hexanodisocianato (Desmodur® H, Bayer AG Leverkusen). La mezcla se agita a 100 °C hasta que presenta un contenido del 2,67 % (teórico = 2,88 %) de isocianato. Después de enfriarse a 50-60 °C se añaden 4040 partes de acetona anhidra. En esta disolución acetónica se agita lentamente una mezcla de 47,5 partes de N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfonato de sodio y 17,4 partes de etilendiamina disuelta en 400 partes de agua. Después de agitar 10 minutos, 3150 partes de agua se incorporan lentamente con agitación vigorosa. A este respecto se forma una dispersión blanca azulada del sólido en una mezcla de agua y acetona. Después de la eliminación por destilación de la acetona queda una dispersión acuosa.

El contenido de sólidos se ajusta al 40 ± 1 % en peso mediante la adición de agua.

La medición del diámetro de partículas mediante correlación láser da un valor de aproximadamente 220 nm.

El sólido de la dispersión contiene 10,5 mmoles de grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^\ominus$) por 100 g de sólido.

La proporción de grupos ácido carboxílico aromáticos referida a la totalidad de grupos ácido carboxílico del componente estructural i) asciende al 100 % en moles.

Ejemplo 6: Según la invención

1955 partes de poliéster (C) se deshidratan a 100 °C a vacío de aproximadamente 14 torr (1,9 kPa) y después de la adición de 92,5 partes de un monoalcohol de poliéter de N-butanol, óxido de etileno y óxido de propileno (en la relación molar 83:19) de índice de OH 30 se mezclan con una mezcla de 254,2 partes de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondisocianato, Desmodur® I, Bayer AG Leverkusen) y 192,7 partes de 1,6-hexanodisocianato (Desmodur® H, Bayer AG, Leverkusen). La mezcla se agita a 100 °C hasta que presenta un contenido del 4,23 % (teórico = 4,28 %) de isocianato. Después de enfriarse a 50-60 °C se añaden 3740 partes de acetona anhidra. En esta disolución acetónica se agita lentamente una mezcla de 111,5 partes de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 14,2 partes de N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfonato de sodio y 10,4 partes de hidracina monohidratada disuelta en 280 partes de agua. Después de agitar 10 minutos, 3660 partes de agua se incorporan lentamente con agitación vigorosa. A este respecto se forma una dispersión blanca azulada del sólido en una mezcla de agua y acetona. Después de la eliminación por destilación de la acetona queda una dispersión acuosa.

El contenido de sólidos se ajustó al 40 ± 1 % en peso mediante la adición de agua.

La medición del diámetro de partículas mediante correlación láser dio un valor de aproximadamente 160 nm.

El sólido de la dispersión contiene 2,75 % de segmentos de poli(óxido de etileno) y 2,9 mmoles de grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^\ominus$) por 100 g de sólido.

La proporción de ácidos policarboxílicos aromáticos en el componente estructural i) asciende al 76,4 % en moles.

Ejemplo 7: Según la invención

2000 partes de poliéster (B) se deshidratan a 110 °C a vacío de aproximadamente 14 torr (1,9 kPa) y a continuación se mezclan a 90 °C con 485 partes de 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano (Desmodur® W, Bayer AG Leverkusen). La mezcla se agita a 115 °C hasta que presenta un contenido del 2,71 % (teórico = 2,87 %) de isocianato. Después de enfriarse a 50-60 °C se añaden 4420 partes de acetona anhidra. En esta disolución acetónica se agita lentamente una mezcla de 62,7 partes de N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfonato de sodio y 21 partes de etilendiamina disuelta en 540 partes de agua. Después de agitar 10 minutos, 3350 partes de agua se incorporan lentamente con agitación vigorosa. A este respecto se forma una dispersión blanca azulada del sólido en una mezcla de agua y acetona. Después de la eliminación por destilación de la acetona queda una dispersión acuosa.

El contenido de sólidos se ajusta al 40 ± 1 % en peso mediante la adición de agua.

La medición del diámetro de partículas mediante correlación láser da un valor de aproximadamente 230 nm.

El sólido de la dispersión contiene 12,8 mmoles de grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^\ominus$) por 100 g de sólido.

La proporción de grupos ácido carboxílico aromáticos referida a la totalidad de grupos ácido carboxílico del componente estructural i) asciende al 100 % en moles.

III. Parte de aplicación técnica

III.1 Barniz de tacto suave (“Softfeel”) de 2C acuoso de una sola capa

Tabla 1: Los datos se refieren a partes en peso.

Ejemplo 7	A	B	C	D	E	F
	Comparación			Según la invención		
Ejemplo 1	110					
Ejemplo 2		110				
Ejemplo 3			110			
Ejemplo 4				110		
Ejemplo 5					110	
Ejemplo 6						110
Bayhydrol® XP 2429 ¹⁾	100	100	100	100	100	100
Agua	90	90	90	90	90	90
Byk® 348 ²⁾	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Antiespumante DNE ³⁾						
Tegowet® KL245 ⁴⁾ (al 50 % en agua)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Aquacer® 535 ²⁾	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6
Sillitin® Z86 ⁵⁾	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7
Pergopak® M3 ⁶⁾	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1
Talco IT extra ⁷⁾	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Bayferrox® 318M ¹⁾	50,8	50,8	50,8	50,8	50,8	50,8
Agente de mateado OK412 ⁸⁾	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Bayhydur® 3100 ¹⁾ (al 75 % en acetato de metoxipropilo)	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7
1) Bayer AG, Leverkusen, DE 2) BYK-Chemie, Wesel, DE 3) K. Obermayer, Bad Berleburg, DE 4) TegoChemie Service, Essen, DE 5) Hoffmann & Söhne, Neuburg, DE 6) Deuteron GmbH, Achim, DE 7) Norwegian Talc, Frankfurt a. M., DE 8) Degussa, Frankfurt a. M., DE						

5 III.2 Adherencia sobre sustrato de plástico

Las formulaciones de barniz de cubrición de una sola capa según la Tabla 1 se pulverizan sobre láminas de plástico de dimensiones 148 x 102 x 3 mm (3-5 bar (0,3-0,5 MPa), tamaño de la boquilla 1,4, espesor de capa de la película seca aproximadamente 30 µm). Antes de la aplicación por pulverización, los barnices se ajustan a una viscosidad de pulverización (25-30 s en ISO 5). Las muestras se secan 10 minutos a temperatura ambiente y 30 minutos a 80 °C. La adherencia se evalúa mediante corte cruzado. La evaluación se realizó visualmente en etapas de 0 a 5, significando 0 sin desprendimiento y 5 desprendimiento completo (DIN 53 151 con desprendimiento de cinta adhesiva).

10 III.2.1 Adherencia según corte cruzado

Tabla 2: Evaluación del corte cruzado

Ejemplo 7	Comparación			según la invención		
	A	B	C	D	E	F
Bayblend® T65MN ¹⁾	1	2	1	0	0	0
Novodur® PKT ¹⁾	3	4	1	2	0	1
Pocan® S1506 ¹⁾	1	2	2	1	0	1
Duretan® BC304 ¹⁾	5	5	5	3	1	2
1) Bayer AG, Leverkusen, DE						

15 Se aprecia que los ejemplos según la invención tienen una adherencia esencialmente mejor a los sustratos problema probados que los recubrimientos según el estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de dispersiones de resina de poliéster-poliuretano, caracterizado porque se hacen reaccionar

- 5 i) uno o varios componentes de poliol i) con un peso molecular promedio de al menos 300 Dalton, siendo al menos uno de los componentes un polioléster y ascendiendo la proporción de polioléster basada en ácidos policarboxílicos aromáticos a más del 60 % en peso,
- ii) dado el caso uno o varios componentes de poliol con un peso molecular promedio de 62 a 299 Dalton,
- iii) dado el caso un compuesto monofuncional en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato con un contenido de óxido de etileno de al menos el 50 % en peso y un peso molecular de al menos 400 Dalton con
- 10 iv) un poliisocianato dando un prepolímero,
- este prepolímero se disuelve en un disolvente orgánico y se hace reaccionar con
- v) una o varias poliaminas alifáticas con un peso molecular de 60 a 300 Dalton o hidracina y
- vi) una diamina alifática hidrofílica,
- a continuación se precipita la dispersión mediante la adición de agua y se elimina el disolvente orgánico.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de poliolésteres basada en ácidos policarboxílicos aromáticos asciende a más del 60 % en peso.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de grupos ácido carboxílico aromáticos referida a la totalidad de los grupos ácido carboxílico usados para la preparación del componente de poliéster en el componente de poliol i) asciende a al menos el 70 % en moles.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de grupos ácido carboxílico aromáticos referida a la totalidad de los grupos ácido carboxílico usados para la preparación del componente de poliéster en el componente de poliol i) asciende a al menos el 80 % en moles.

5.- Dispersiones de resina de poliéster-poliuretano que pueden obtenerse según la reivindicación 1.

6.- Agente de recubrimiento que contiene

- 25 A) 15 a 45 partes en peso de una dispersión acuosa de resina de poliéster-poliuretano según la reivindicación 5,
- B) 15 a 45 partes en peso de un aglutinante hidroxifuncional, acuoso o diluible en agua,
- C) 0 a 60 partes en peso de una carga inorgánica y/o agente de mateado,
- D) 1 a 60 partes en peso de un poliisocianato,
- 30 E) 0,1 a 30 partes en peso de pigmentos y
- F) 1 a 15 partes en peso de coadyuvantes de barniz habituales,

dando la suma de los componentes 100.

7.- Sistema de barniz que contiene un sustrato y una o varias capas de barniz, caracterizado porque al menos una de las capas de barniz contiene la dispersión de resina de poliéster-poliuretano según la reivindicación 5.

35