

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 864**

51 Int. Cl.:
C08G 18/83 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C09D 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04735878 .3**
96 Fecha de presentación: **03.06.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1636288**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.03.2006**

54 Título: **Dispersiones acuosas de poliuretanos autorreticulables**

30 Prioridad:
13.06.2003 AT 9262003

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.04.2012

73 Titular/es:
Cytec Austria GmbH
Bundesstrasse 175
8402 Werndorf, AT

72 Inventor/es:
SCHAFHEUTLE, Markus;
ARZT, Anton;
BURKL, Julius;
GARBER, Gudrun;
GSÖLL, Hannelore;
JEDLICKA, Rudolf;
NEUMAYER, Susanne;
PETRITSCH, Gerlinde;
PITTERMANN, Renate y
WANGO, Jörg

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

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 2 377 864 T3

DESCRIPCIÓN

Dispersiones acuosas de poliuretanos autorreticulables

5 Unas dispersiones acuosas de poliuretanos, que se endurecen sin la adición de agentes endurecedores tales como unos isocianatos multifuncionales (a la temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada) o unas resinas de aminoplastos (usualmente a unas temperaturas situadas por encima de 100 °C) para formar películas reticuladas de barnices, ya son conocidas a partir de la bibliografía. A partir del documento de solicitud de patente europea EP 0 844 261 A1 se conocen unas dispersiones acuosas de poliuretanos, que tienen estructuras de beta-carbonil-carboxamidas. Estos poliuretanos pueden ser reticulados con polihidrazidas. En el documento EP-A 0 649 865 se describen unas dispersiones acuosas de poliuretanos, que han sido funcionalizadas mediante injerto con monómeros acrílicos, que contienen grupos de cetonas, y que se reticulan con unas dihidrazidas disueltas en la dispersión tales como la dihidrazida de ácido adípico sin la adición de agentes endurecedores externos. Sin embargo, estas dispersiones todavía no son satisfactorias en lo que respecta a su comportamiento de desecación.

15 Subsiste la misión de poner a disposición unas similares dispersiones de poliuretanos, que se sequen más rápidamente, y que ya después de un breve período de tiempo tengan una estabilidad química mejorada.

20 El problema planteado por esta misión es resuelto mediante una dispersión acuosa de poliuretano autorreticulable, que contiene moléculas de poliuretanos con grupos carbonilo unidos lateral o terminalmente.

25 El invento se refiere a unas dispersiones acuosas de poliuretanos, que contienen unos eslabones que se derivan de poliisocianatos **A**, de polioles **B** con una masa molar media numérica M_n de por lo menos 400 g/mol, eventualmente de polioles **C** de bajo peso molecular con una M_n situada por debajo de 400 g/mol, de compuestos **D**, que contienen por lo menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianatos y que tienen por lo menos un grupo capacitado para la formación de aniones, de polioles **E** de bajo peso molecular, que no llevan ningún otro grupo reactivo frente a grupos isocianatos, de compuestos **F**, que tienen por lo menos un grupo reactivo frente a grupos isocianatos, y por lo menos un grupo carbonilo del tipo de un aldehído o una cetona, de compuestos **G**, que son monofuncionales frente a grupos isocianatos o que contienen hidrógeno activo con diversa actividad, y que son diferentes de los compuestos **E**, así como eventualmente de compuestos **H**, que son diferentes de **B**, **C**, **D**, **E**, **F** y **G**, y que contienen por lo menos dos grupos reactivos con grupos NCO.

35 Las dispersiones acuosas contienen además un agente de reticulación **I** que se escoge entre diaminas **I1** y dihidrazidas **I2**.

40 En este caso, los grupos carbonilo están incorporados en el compuesto **F** y están unidos a la cadena polimérica en el poliuretano a través de un grupo -X- bivalente, siendo escogido el grupo -X- entre grupos alquileo o grupos aralquileo lineales o ramificados o cíclicos con 3 hasta 20 átomos de carbono, no debiendo encontrarse los dos sitios de fijación junto al mismo átomo de C. El grupo reactivo frente a grupos isocianatos, que se escoge entre grupos hidroxilo, amino y mercapto, puede estar unido en este caso a un átomo de carbono aromático (p.ej. un grupo hidroxilo fenólico) o de manera preferida a un átomo de carbono alifático.

45 De manera preferida, el grupo -X- es un radical 1,3- o 1,4-alquileo con la estructura



50 pudiendo los radicales R^1 hasta R^8 ser diferentes o iguales entre sí, y pudiendo también estar unidos unos con otros de tal manera que resulte una estructura cíclica, pero se prefieren unas estructuras lineales, por ejemplo, unos grupos del tipo



55 Unos compuestos **F** preferidos son, por lo tanto, 1-(4-hidroxi-fenil)-3-butanona y en particular 3-acetil-1-propanol, 4-acetil-1-butanol y dihidro-5-hidroximetil-2(3H)-furanona. Los R^1 hasta R^8 se escogen entre el conjunto que se compone de H, -OH, alquilo con 1 hasta 4 átomos de C, -O-alquilo con 1 hasta 4 átomos de C y halógenos.

60 Como agente de reticulación **I** se le añaden a la dispersión acuosa de poliuretano una diamina **I1** y/o una dihidrazida **I2**.

El invento se refiere además a un procedimiento para la preparación de resinas de poliuretanos autorreticulables, dispersables en agua, de acuerdo con la reivindicación 1, que abarca las etapas de

65 - una síntesis de un prepolímero que tiene funcionalidad de isocianato, mediante reacción de unos poliisocianatos **A** con unos polioles **B** que tienen una masa molar media numérica M_n y un peso molecular medio numérico M_n de por lo menos 400, eventualmente con unos polioles **C** de bajo peso molecular, con

unos compuestos **F** que tienen un grupo carbonilo, y con unos compuestos **D**, que tienen por lo menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianatos y por lo menos un grupo capacitado para la formación de aniones, para formar un prepolímero que contiene grupos NCO libres, que tiene un índice de Staudinger J_0 de por lo menos $11 \text{ cm}^3/\text{g}$, de manera preferida de por lo menos $13 \text{ cm}^3/\text{g}$, y de manera especialmente preferida de por lo menos $18 \text{ cm}^3/\text{g}$,

- una neutralización por lo menos parcial del grupo que está capacitado para la formación de aniones del compuesto **D**, mediando formación de grupos aniónicos, un dispersamiento de este prepolímero en agua, y
- una reacción del prepolímero neutralizado con por lo menos uno de los componentes que se escogen entre polioles **E** de bajo peso molecular, que no llevan ningún otro grupo reactivo frente a grupos isocianatos, pudiéndose emplear estos compuestos en un exceso, compuestos **G**, que son monofuncionales frente a isocianatos o que contienen hidrógeno activo con diversa reactividad, y que son diferentes de los compuestos **E**, así como eventualmente unos compuestos **H**, que son diferentes de los **B**, **C**, **D**, **E**, **F** y **G**, y que contienen por lo menos dos grupos reactivos con grupos NCO, y
- una adición de un agente de reticulación **I** que se escoge entre diaminas **I1** y dihidrazidas **I2**.

El así designado con anterioridad como "índice de viscosidad límite", denominado según la norma DIN 1342, parte 2.4, "índice de Staudinger" J_0 , es el valor límite de la función de Staudinger J_v en el caso de una concentración y de una tensión de esfuerzo cortante decrecientes, siendo J_v la modificación relativa de la viscosidad referida a la concentración másica $\beta_B = m_B / V$ de la sustancia **B** disuelta (con la masa m_B de la sustancia en el volumen V de la solución), por lo tanto $J_v = (\eta_r - 1) / \beta_B$. En este caso, $\eta_r - 1$ significa la modificación relativa de la viscosidad, de acuerdo con $\eta_r - 1 = (\eta - \eta_s) / \eta_s$. La viscosidad relativa η_r es el cociente entre la viscosidad η de la solución investigada y la viscosidad η_s del disolvente puro. (El significado físico del índice de Staudinger es el de un volumen hidrodinámico específico de la madeja polimérica solvatada en el caso de una dilución infinita y en el estado de reposo). La unidad que se utiliza usualmente para J es " cm^3/g ", frecuentemente también " ml/g " o " dl/g ".

El invento se refiere además a unos barnices, que contienen como agentes aglutinantes estas resinas de poliuretanos autorreticulables, diluibles con agua, pudiéndose emplear eventualmente también de manera adicional otros agentes aglutinantes en mezcla con estas resinas de poliuretanos, y a unos revestimientos, que son producidos con estos barnices.

Los isocianatos **A** son por lo menos difuncionales y se pueden escoger entre isocianatos aromáticos y alifáticos, lineales, cíclicos o ramificados, en particular diisocianatos. Si se emplean isocianatos aromáticos, entonces éstos se utilizan de manera preferida en mezcla con los mencionados isocianatos alifáticos. En este caso, la proporción de los isocianatos aromáticos se ha de escoger preferiblemente de tal manera que el número de los grupos isocianatos, introducidos en la mezcla por medio de éstos, sea menor por lo menos en un 5 % que el número de los grupos isocianatos que permanecen en el prepolímero producido después de la primera etapa. Se prefieren los diisocianatos, pudiéndose reemplazar hasta un 5 % de la masa de éstos por isocianatos trifuncionales o de funcionalidad más alta.

Los diisocianatos poseen de manera preferida la fórmula $Q(\text{NCO})_2$, representando **Q** un radical hidrocarbilo con 4 hasta 40 átomos de C, en particular con 4 hasta 20 átomos de C, y significando de manera preferida un radical hidrocarbilo alifático con 4 hasta 12 átomos de carbono, un radical hidrocarbilo cicloalifático con 6 hasta 15 átomos de carbono, un radical hidrocarbilo aromático con 6 hasta 15 átomos de carbono o un radical hidrocarbilo aralifático con 7 hasta 15 átomos de carbono. Ejemplos de tales diisocianatos que se deben de emplear de manera preferida, son tetrametilen-diisocianato, hexametilen-diisocianato, dodecametilen-diisocianato, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexil-isocianato (isoforona-diisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianato-diciclohexil-metano, 4,4'-diisocianato-diciclohexil-propano-(2,2), 1,4-diisocianato-benceno, 2,4- o 2,6-diisocianato-tolueno o respectivamente mezclas de estos isómeros, 4,4'- o 2,4'-diisocianato-difenil-metano, 4,4'-diisocianato-difenil-propano-(2,2), p-xililen-diisocianato y $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o p-xililen-diisocianato así como unas mezclas que se componen de estos compuestos.

Junto a estos poliisocianatos sencillos, se adecuan también aquellos, que contienen heteroátomos en el radical que une a los grupos isocianatos. Ejemplos de ellos son unos poliisocianatos, que contienen grupos de carbodiimida, grupos de alofanato, grupos de isocianurato, grupos de uretano, grupos de urea acilados o grupos de biuret. En lo que respecta a otros poliisocianatos adecuados se ha de remitir, por ejemplo, al documento de solicitud de patente alemana DE-A 29 28 552.

También se adecuan unos "poliisocianatos para barnices" constituidos sobre la base de hexametilen-diisocianato o de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-4-isocianatometil-ciclohexano (IPDI) y/o de bis(isocianato-ciclohexil)-metano, en particular aquellos que se basan exclusivamente en hexametilen-diisocianato. Por el concepto de "poliisocianatos para barnices" constituidos sobre la base de estos diisocianatos, se han de entender los derivados en sí conocidos que tienen grupos biuret, uretano, uretdiona y/o isocianurato, de estos diisocianatos, que a continuación de su preparación, en caso necesario de una manera conocida han sido liberados del diisocianato de partida en exceso preferiblemente mediante destilación, hasta llegar a una proporción másica restante menor que 0,5 %. A los poliisocianatos alifáticos preferidos, que se deben de utilizar conforme al invento, pertenecen unos poliisocianatos que tienen grupos biuret, que corresponden a los criterios mencionados, constituidos sobre la base de hexametilen-

diisocianato, tales como los que se pueden obtener por ejemplo según los procedimientos de los documentos de patentes de los EE.UU. US 3 124 605, 3 358 010, 3 903 126, 3 903 127 o 3 976 622, y que se componen de mezclas de N,N,N-tris-(6-isocianatohexil)-biuret con cantidades secundarias de sus homólogos superiores, así como los trimeros cíclicos de hexametileno-diisocianato que corresponden a los criterios mencionados, tales como los que se pueden obtener de acuerdo con el documento US-A 4 324 879, y que se componen en lo esencial de N,N,N-tris-(6-isocianato-hexil)-isocianurato en mezcla con unas cantidades secundarias de sus homólogos superiores. Se prefieren en particular unas mezclas de unos poliisocianato, que contienen grupos uretdiona y/o isocianurato, que corresponden a los mencionados criterios, constituidos sobre la base de hexametileno-diisocianato, tales como los que se forman mediante oligomerización catalítica de hexametileno-diisocianato mediante utilización de trialkilfosfanos. Se prefieren especialmente las mezclas mencionadas en último lugar, que tienen una viscosidad a 23 °C de 50 a 20.000 mPa s y una funcionalidad de NCO situada entre 2,0 y 5,0.

En el caso de los poliisocianatos aromáticos, asimismo apropiados conforme al invento, pero que se deben de emplear de manera preferida en mezcla con los poliisocianatos alifáticos antes mencionados, se trata en particular de "poliisocianatos para barnices" constituidos sobre la base de 2,4-diisocianato-tolueno o de sus mezclas técnicas con 2,6-diisocianato-tolueno, o constituidos sobre la base de 4,4-diisocianato-difenil-metano o respectivamente mezclas de éstos con sus isómeros y/u homólogos superiores. Tales poliisocianatos aromáticos para barnices son, por ejemplo, los isocianatos que tienen grupos de uretanos, tales como los que se obtienen mediante reacción de unas cantidades en exceso de 2,4-diisocianato-tolueno con alcoholes multivalentes tales como trimetilol-propano, y eventualmente mediante una subsiguiente eliminación por destilación del exceso de diisocianato no convertido químicamente. Otros poliisocianatos aromáticos para barnices son, por ejemplo, los trimeros de los diisocianatos monoméricos mencionados a modo de ejemplo, es decir los correspondientes isocianato-isocianuratos, que eventualmente a continuación de su preparación han sido liberados de los diisocianatos monómeros en exceso, de manera preferida por destilación. En las mezclas de isocianatos aromáticos y (ciclo-) alifáticos, las cantidades de estos dos componentes se escogen de tal manera que esté asegurado que los grupos isocianatos del prepolímero estén unidos exclusivamente o por lo menos en un 90 % con radicales (ciclo-) alifáticos.

El componente de poliisocianato **A** se puede componer, por lo demás, de unas mezclas arbitrarias de los poliisocianatos mencionados a modo de ejemplo.

La proporción másica de los eslabones derivados de los poliisocianatos **A** en la resina de poliuretano se sitúa, por regla general, en aproximadamente 10 hasta 50 %, de manera preferida 20 hasta 35 %, referida a la masa de la resina de poliuretano.

Los polioles **B** poseen de manera preferida una masa molar media numérica M_n de 400 a 5.000 g/mol, en particular de 800 a 2.000 g/mol. Su índice de hidroxilo es por lo general de 30 a 280 mg/g, de manera preferida de 40 a 200 mg/g y en particular de 50 a 160 mg/g. De manera preferida, se emplean unos polioles **B** exclusivamente difuncionales; hasta un 5 % de la masa de los polioles **B** puede ser reemplazada, sin embargo, también por unos polioles trivalentes o de valencia más alta.

El índice de hidroxilo se define según la norma DIN 53 240 como el cociente entre aquella masa m_{KOH} de hidróxido de potasio, que tiene exactamente tantos grupos hidroxilo como una muestra que debe de ser investigada, y la masa m_B de esta muestra (la masa del material sólido en la muestra en el caso de soluciones o dispersiones); su unidad usual es "mg/g".

Ejemplos de tales polioles, en cuyo caso se trata de los compuestos conocidos a partir de la química de los poliuretanos, son poliéteres-polioles, poliésteres-polioles, policarbonatos-polioles, poli(ésteres-amidas)-polioles, poli(amido-amidas)-polioles, polioles de resinas epoxídicas y sus productos de reacción con CO₂, poliacrilatos-polioles y similares. Tales polioles, que se pueden emplear también en mezcla, se describen por ejemplo en los documentos de publicación de solicitudes de patentes alemanas DE 20 20 905, 23 14 513 y 31 24 784 así como en el documento EP-A 0 120 466. Asimismo es posible emplear aceite de ricino como un componente de los polioles.

Entre estos polioles se prefieren los poliéteres- y poliésteres-polioles, en particular aquellos que tienen solamente grupos OH situados en los extremos y una funcionalidad menor que 3, de manera preferida de 2,8 a 2 y en particular de 2.

Como poliéteres-polioles se han de citar en este contexto, por ejemplo, poli(oxietileno)-polioles, poli(oxipropileno)-polioles, poli(oxibutileno)-polioles y de manera preferida poli(tetrahidrofuranos) con grupos OH situados en los extremos.

Los poliésteres-polioles preferidos especialmente conforme al invento son los conocidos policondensados a base de compuestos di- así como eventualmente poli- (tri-, tetra-) hidroxílicos orgánicos y de ácidos di- así como eventualmente poli- (tri-, tetra-) carboxílicos o hidroxycarboxílicos o de lactonas. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, para la preparación de los poliésteres se pueden utilizar también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores. Ejemplos de dioles adecuados son etilenglicol, 1,2-butanodiol, di(etilenglicol), tri(etilenglicol),

poli(alquilenglicoles), tales como un poli(etilenglicol), además 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol o el éster neopentil-glicólico de ácido hidroxipivalico. Como polioles con tres o más grupos hidroxilo en la molécula, que eventualmente se pueden emplear conjuntamente, se han de mencionar en este contexto, por ejemplo, trimetilol-propano, trimetilol-etano, glicerol, eritritol, pentaeritritol, di(trimetilol-propano), di(pentaeritritol), trimetilol-benceno o isocianurato de tris(hidroxi-etilo).

Como ácidos dicarboxílicos se adecuan ácidos dicarboxílicos aromáticos y cicloalifáticos, ácidos alquil- y alquencil-dicarboxílicos lineales y ramificados, así como ácidos grasos dímeros. Por ejemplo, entran en cuestión: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adipico, ácido succínico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido "cloréndico", ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido 2-metil-succínico, ácido 3,3-dietil-glutárico, ácido 2,2-dimetil-succínico, ácido octenil-succínico y ácido dodecenil-succínico. Los anhídridos de estos ácidos son asimismo útiles, siempre y cuando que ellos existan. Los anhídridos son abarcados en este caso por la expresión de "ácido". También se pueden utilizar unas cantidades secundarias (con una proporción cuantitativa de sustancia de hasta 10 %, referida a la cantidad de sustancia de todos los ácidos) de ácidos monocarboxílicos, tales como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico. Se prefieren los ácidos alifáticos saturados o aromáticos, tales como ácido adipico o ácido isoftálico. Como ácidos policarboxílicos, que eventualmente deben de ser utilizados conjuntamente en unas cantidades más pequeñas, se han de mencionar en este contexto ácido trimelítico, ácido trimésico, ácido piromelítico así como polianhídridos, tales como los que se han descrito en el documento DE-A 28 11 913, o mezclas de dos o más de tales compuestos.

Los ácidos hidroxicarboxílicos, que se pueden utilizar como partícipes en la reacción al realizar la preparación de un poliéster-poliol con grupos hidroxilo situados en los extremos, son por ejemplo ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxisteárico. Las lactonas útiles, que se pueden emplear en el caso de la síntesis de los poliéster-polioles, son, entre otras, caprolactona, butirrolactona y valerolactona.

La proporción másica de los eslabones derivados del componente **B** en la resina de poliuretano se sitúa usualmente entre 15 y 80 %, de manera preferida entre 40 y 60 %, referida a la masa de la resina de poliuretano.

Los polioles **C** de bajo peso molecular, que se emplean eventualmente para la constitución de las resinas de poliuretanos, dan lugar por regla general a una rigidización de la cadena polimérica. Ellos poseen por lo general una masa molar de aproximadamente 60 a 400 g/mol, de manera preferida de 60 a 200 g/mol y unos índices de hidroxilo de 200 mg/g a 1.500 mg/g. Ellos pueden contener grupos alifáticos, alicíclicos o aromáticos. Su proporción másica, siempre y cuando que ellos se empleen, se sitúa por lo general en 0,5 % hasta 20 %, de manera preferida en 1 % hasta 10 %, referida a la masa de los componentes **B** hasta **D** que contienen grupos hidroxilo. Se adecuan, por ejemplo, los polioles de bajo peso molecular con hasta aproximadamente 20 átomos de carbono por cada molécula, p.ej. etilenglicol, di(etilenglicol), 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2- y 1,3-butilenglicol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexano-dimetanol, 1,6-hexanodiol, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxi-fenil)propano), bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxi-ciclohexil)propano) así como sus mezclas, así como en calidad de trioles trimetilol-etano y -propano. De manera preferida, se emplean exclusivamente o por lo menos predominantemente (por regla general, en más que un 90 % de la masa, de manera preferida en más que un 95 %) los dioles.

Si en los casos de los compuestos **A**, **B** y/o **C** se emplean compuestos trifuncionales o de funcionalidad más alta, entonces se ha de prestar atención a que al realizar la constitución del prepolímero no aparezca ninguna gelificación. Esto se puede impedir, por ejemplo, mediante el recurso de que se empleen unos compuestos monofuncionales en común con los compuestos trifuncionales o de funcionalidad más alta, debiéndose de escoger la cantidad de los compuestos monofuncionales entonces preferiblemente de tal manera que la funcionalidad media del correspondiente componente no sobrepase el valor de 2,3, de manera preferida de 2,2, y en particular de 2,1.

Los compuestos aniónógenos **D** contienen por lo menos un grupo, de manera preferida por lo menos dos grupos, que es (son) reactivo(s) con isocianatos, tales como los grupos hidroxilo, amino y mercapto, y por lo menos un grupo de ácido, que forma aniones en el caso de una neutralización por lo menos parcial en solución o dispersión acuosa. Tales compuestos se describen, por ejemplo, en los documentos de patentes US 3 412 054 y 3 640 924 así como en los documentos de publicación de solicitudes de patentes alemanas DE 26 24 442 y 27 44 544, a los que se hace referencia por la presente. En particular, para esto entran en cuestión aquellos polioles, de manera preferida dioles, que contienen por lo menos un grupo carboxilo, por regla general 1 hasta 3 grupos carboxilo por cada molécula. Como grupos capacitados para la formación de aniones se adecuan también grupos de ácido sulfónico o de ácido fosfónico. Ejemplos de compuestos **D** son en particular ácidos dihidroxicarboxílicos, tales como ácidos α,α -dialquiloalcanoicos, en particular ácidos α,α -dimetilol-alcanoicos, tales como ácido 2,2-dimetilol-acético, ácido 2,2-dimetilol-propiónico, ácido 2,2-dimetilol-butírico, ácido 2,2-dimetilol-pentanoico y los ácidos tartáricos isómeros, además ácidos polihidroxílicos, tales como el ácido glucónico. En este contexto se prefiere especialmente el ácido 2,2-dimetilol-propiónico. Unos compuestos **D** que contienen grupos amino son por ejemplo el ácido 2,5-diamino-valeriánico (ornitina) y el ácido 2,4-diamino-tolueno-sulfónico-(5). También pueden pasar a emplearse mezclas de los compuestos **D** mencionados. La proporción másica de los eslabones derivados del componente **D** en la resina de poliuretano se sitúa por regla general en 2 hasta 20, de manera preferida en 4 hasta 10 %, referida a la masa de la resina de poliuretano.

Los compuestos **E** se encuentran predominantemente, de manera preferida en un 70 hasta 90 %, en cada caso junto a los extremos de las cadenas de las moléculas, y terminan a éstas (agentes detenedores (en inglés stopper) de las cadenas). Unos polioles adecuados poseen por lo menos tres, de manera preferida 3 o 4 grupos hidroxilo en la molécula. En este contexto se han de mencionar, por ejemplo, glicerol, hexanotriol, pentaeritritol, di(pentaeritritol), diglicerol, trimetilol-etano y trimetilol-propano, prefiriéndose el citado en último lugar. Como agente detenedor de la cadena se emplea el componente **E** en un exceso, por lo tanto en una cantidad tal que el número de los grupos hidroxilo en la cantidad empleada del componente **E** sobrepase al de los grupos isocianatos todavía presentes en el prepolímero **ABCD**. La proporción másica de los eslabones derivados del componente **E** en la resina de poliuretano se sitúa usualmente entre 2 % y 15 %, de manera preferida es de 5 % a 15 %, referida a la masa de la resina de poliuretano. Eventualmente, los eslabones derivados del componente **E** se encuentran en mezcla con los eslabones que se derivan de **G** y/o **H** en la resina de poliuretano.

Los compuestos **G** son unos compuestos monofuncionales reactivos con grupos NCO, tales como monoaminas, en particular aminas mono-secundarias, o monoalcoholes. En este contexto se han de mencionar, por ejemplo: metilamina, etilamina, n-propilamina, n-butilamina, n-octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, di-n- y di-isopropilamina, di-n-butilamina, N-metilaminopropilamina, dietil- y dimetilaminopropilamina, morfolina, piperidina, o respectivamente unos derivados adecuadamente sustituidos de éstas, amidoaminas constituidas a base de aminas di-primarias y de ácidos monocarboxílicos, así como monocetimas de aminas di-primarias, y aminas primarias/terciarias, tales como la N,N-dimetilaminopropilamina.

De manera preferida, para **G** entran en consideración también unos compuestos, que contienen hidrógeno activo con diversa reactividad frente a grupos NCO, en particular unos compuestos, que junto a un grupo amino primario contienen también grupos amino secundarios, o que junto a un grupo OH contienen también grupos COOH, o que junto a un grupo amino (primario o secundario), contienen también grupos OH, prefiriéndose especialmente los citados en último lugar. Ejemplos de ellos son: aminas primarias/secundarias, tales como 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminobutano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano; ácidos monohidroxi-carboxílicos, tales como ácido hidroxiaacético, ácido láctico o ácido málico, además alcanolaminas tales como N-aminoetil-etanolamina, etanolamina, 3-amino-propanol, neopentanolamina, y de manera especialmente preferida dietanolamina. Eventualmente, se pueden emplear también aquellos compuestos **G** que, aparte de los grupos reactivos frente a grupos isocianatos, contienen todavía enlaces dobles olefínicos. Los poliuretanos obtenidos de esta manera, después de haber sido aplicados sobre un substrato, pueden ser reticulados mediante la acción de una radiación rica en energía, tal como la de rayos UV (ultravioletas) o rayos de electrones.

De esta manera, al igual que en el caso de la utilización de los compuestos **E**, se pueden introducir grupos funcionales adicionales en el producto final polimérico, y éste se puede hacer con ello más capaz de reaccionar frente a agentes endurecedores, en el caso de que esto sea deseado. La proporción másica de los eslabones que se derivan del componente **G** en la resina de poliuretano se sitúa usualmente entre 2 % y 20 %, de manera preferida entre 3 % y 10 %, referida a la masa de la resina de poliuretano.

Los compuestos **H** son los denominados agentes prolongadores de las cadenas. Como tales entran en cuestión los compuestos reactivos con grupos NCO y de manera preferida difuncionales conocidos para esto, que no son idénticos a los **B**, **C**, **D**, **E**, **F** y **G**, y que tienen en la mayoría de los casos unas masas molares medias numéricas de hasta 400 g/mol. En este contexto se han de mencionar, por ejemplo, agua, diaminas tales como etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, hexametilendiamina, pudiendo llevar las aminas también unos sustituyentes, tales como grupos OH. Tales poliaminas se describen, por ejemplo, en el documento de publicación de solicitud de patente alemana DE 36 44 371. La proporción másica de los eslabones que se derivan del componente **H** en la resina de poliuretano se sitúa usualmente entre 1 % y 10 %, de manera preferida entre 2 % y 5 %, referida a la masa de la resina de poliuretano.

Como agentes de reticulación **I** entran en consideración unas diaminas **I1**, que reaccionan con los grupos carbonilo en la resina de poliuretano durante la desecación física, mediando formación de bases de Schiff. Asimismo, se adecuan unas dihidrazidas **I2** de ácidos dicarboxílicos, en particular de ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de manera preferida de 2 a 40 átomos de carbono, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido adípico, o de ácidos grasos dímeros.

La preparación de la resina de poliuretano conforme al invento se efectúa preferiblemente de tal manera que, a partir de los poliisocianatos **A**, de los polioles de acuerdo con **B**, de los compuestos **F** y eventualmente de los polioles de bajo peso molecular **C** así como de los compuestos **D**, se prepara primeramente un prepolímero de poliuretano, que contiene en promedio por lo menos 1,7, de manera preferida de 2 hasta 2,5 grupos isocianatos libres por cada molécula, este prepolímero se puede hacer reaccionar luego con los compuestos **E** y/o **G** eventualmente en mezcla con pequeñas cantidades de compuestos **H**, en un sistema no acuoso, empleándose el componente **E** en un exceso estequiométrico (el número de los grupos hidroxilo en **E** es mayor que el número de los grupos isocianatos en el prepolímero preparado en la primera etapa), y la resina de poliuretano que ha reaccionado totalmente, de manera preferida se neutraliza finalmente, y se transfiere al sistema acuoso. Eventualmente, también la conversión química con **G** se puede efectuar después de la transferencia al sistema acuoso. El prepolímero ya debe de ser en este caso

de alto peso molecular, de manera preferida tiene un índice de Staudinger J_0 de por lo menos $11 \text{ cm}^3/\text{g}$, de manera preferida de por lo menos $13 \text{ cm}^3/\text{g}$ y de manera especialmente preferida de por lo menos $18 \text{ cm}^3/\text{g}$.

5 La preparación de los prepolímeros de poliuretanos en la primera etapa se efectúa en este caso según los procedimientos conocidos. En este caso, el isocianato multifuncional **A** se emplea en un exceso en comparación con los polioles **B** hasta **D**, de tal manera que resulte un producto con grupos isocianatos libres. Estos grupos isocianatos están situados en los extremos y/o en las cadenas laterales, de manera preferida en los extremos. Convenientemente, la cantidad del poliisocianato **A** es en este caso tan grande que la relación entre el número de los grupos isocianatos en la cantidad empleada del componente **A** al número total de los grupos OH en los polioles **B** hasta **D** empleados sea de 1,05 a 1,4, de manera preferida de 1,1 a 1,3.

15 La reacción para la preparación del prepolímero se lleva a cabo normalmente a unas temperaturas de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ a $95 \text{ }^\circ\text{C}$, de manera preferida de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ a $75 \text{ }^\circ\text{C}$, según sea la reactividad del isocianato empleado, por regla general sin la presencia de un catalizador, pero de manera preferida en presencia de disolventes inactivos frente a isocianatos. Para esto entran en consideración en particular aquellos disolventes, que son compatibles con agua, tales como los/las éteres, cetonas y ésteres que se mencionan más abajo, así como la N-metil-pirrolidona. La proporción másica de este disolvente no sobrepasa convenientemente el valor de 30 % y se sitúa de manera preferida en el intervalo de 5 % a 20 %, en cada caso referido a la suma de las masas de la resina de poliuretano y del disolvente. Convenientemente, el poliisocianato se añade en este caso a la solución de los demás componentes. Sin embargo, existe asimismo la posibilidad de añadir primeramente el poliisocianato **A** al poliol **B**, a los compuestos **F** y eventualmente **C**, y de hacer reaccionar el prepolímero **ABFC**, producido de esta manera, con el componente **D**, que está disuelto en un disolvente inactivo frente a isocianatos, de manera preferida la N-metil-pirrolidona o cetonas, para dar el prepolímero **ABFCD**.

25 El prepolímero **ABFCD**, o respectivamente la solución de éste, se hace reaccionar luego con unos compuestos de acuerdo con **E** y/o **G**, eventualmente en mezcla con **H**, estando situada la temperatura convenientemente en el intervalo de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a $160 \text{ }^\circ\text{C}$, de manera preferida entre $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y $140 \text{ }^\circ\text{C}$, hasta que el contenido de NCO en la mezcla de reacción haya disminuido prácticamente hasta cero. En caso de que se emplee el compuesto **E**, entonces éste se añade en un exceso (el número de los grupos hidroxilo en **E** sobrepasa al número de los grupos isocianatos en el prepolímero **ABFCD**). La cantidad de **E** se sitúa en este caso convenientemente de tal manera que la relación entre el número de los grupos NCO en el prepolímero **ABFCD** o respectivamente en el prepolímero **ABFCD(G/H)**, que eventualmente ya ha reaccionado previamente con compuestos de acuerdo con **G** y/o **H**, y el número de los grupos reactivos de **E** sea de 1:1,05 a 1:5, de manera preferida de 1:1 a 1:3. La masa de **G** y/o **H** puede ser en este caso de 0 % a 90 %, de manera preferida de 2 % a 20 %, referida a la masa de **E**.

35 Una parte de los grupos de ácidos (no neutralizados) unidos al poliuretano preparado de esta manera, preferiblemente de un 5 % a un 30 %, se puede hacer reaccionar eventualmente con compuestos difuncionales reactivos con grupos de ácidos, tales como diepóxidos.

40 Para la neutralización del poliuretano resultante, que contiene de manera preferida grupos COOH, se adecuan en particular aminas terciarias, p.ej. trialquil-aminas con 1 hasta 12, de manera preferida con 1 hasta 6 átomos de C en cada radical alquilo. Ejemplos de ellas son trimetil-amina, trietil-amina, metil-dietil-amina, tripropil-amina. Los radicales alquilo pueden llevar, por ejemplo, también grupos hidroxilo, tal como en el caso de las dialquil-monoalcanol-, alquil-dialcanol- y trialcanol-aminas. Un ejemplo de ellas es la dimetil-etanol-amina, que sirve de manera preferida como agente de neutralización.

50 Si la prolongación de las cadenas se lleva a cabo en una fase orgánica, o si la neutralización y la prolongación de las cadenas se llevan a cabo en común con el dispersamiento en una sola etapa, entonces, como agentes de neutralización se pueden emplear eventualmente también bases inorgánicas, tales como amoníaco o hidróxido de sodio o respectivamente de potasio.

55 El agente de neutralización se emplea en la mayoría de los casos en unas cantidades tales que la relación entre la cantidad de sustancia de grupos amino o respectivamente de iones de hidroxilo formados en una solución acuosa, y la cantidad de sustancia de los grupos de ácidos del prepolímero sea de aproximadamente 0,3:1 a 1,3:1, de manera preferida de aproximadamente 0,5:1 a 1:1.

60 La neutralización, que por regla general se efectúa a entre la temperatura ambiente y $110 \text{ }^\circ\text{C}$, se puede llevar a cabo de un modo arbitrario, p.ej. de tal manera que el agente de neutralización que contiene agua, sea añadido a la resina de poliuretano o viceversa. Sin embargo, también es posible añadir a la resina de poliuretano en primer lugar el agente de neutralización y tan sólo después de esto el agua. Por lo general, de esta manera se obtiene una proporción másica de materiales sólidos en la dispersión de 20 % a 70 %, de manera preferida de 30 % a 50 %.

65 La resina de poliuretano conforme al invento se adecua como agente aglutinante único o también en mezcla con otros agentes aglutinantes tales como las usuales resinas de poliuretanos que no son autorreticulables, u otros agentes aglutinantes acuosos que se secan físicamente o que se han reticulado mediante una adición de agentes endurecedores eficaces a la temperatura ambiente o a una temperatura elevada, para realizar la formulación de

agentes de revestimiento acuosos. La proporción másica de la resina de poliuretano conforme al invento en el agente de revestimiento acuoso es por lo general de 5 % a 40 %, de manera preferida de 15 % a 30 %, referida a la masa del agente de revestimiento total.

5 Asimismo, en el caso de la utilización de la resina de poliuretano conforme al invento como agente aglutinante único, es posible añadir ciertos agentes endurecedores tales como isocianatos multifuncionales (el endurecimiento tiene lugar a la temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada), con el fin de aumentar la velocidad del endurecimiento. También es posible y ventajosa la formulación como agente aglutinante de un solo componente que se endurece térmicamente, con resinas amínicas o isocianatos bloqueados como agentes endurecedores.

10 Para la formulación de agentes de revestimiento acuosos, a la dispersión acuosa de la resina de poliuretano se le añaden los usuales agentes coadyuvantes y aditivos de la tecnología de los barnices. A éstos pertenecen, por ejemplo, agentes antiespumantes, agentes coadyuvantes de igualación, pigmentos y agentes coadyuvantes del dispersamiento para la distribución de los pigmentos.

15 Los agentes de revestimiento conformes al invento, obtenidos de esta manera, se adecuan para prácticamente todos los sectores de empleo, en los que hoy en día encuentran utilización los sistemas acuosos de pinturas y de revestimientos, que contienen disolventes, que están exentos de disolventes o que son de otro tipo, que tienen un perfil elevado de propiedades, pudiendo los substratos que deben de ser revestidos, componerse por ejemplo, a base de un metal, de materiales de construcción minerales, tales como carbonato de calcio, cemento o yeso, materiales de construcción a base de fibras y cemento, hormigón, madera o materiales de trabajo de madera, papel, asfalto, betún, materiales sintéticos de diversos tipos, materiales textiles o cuero. En el caso de los substratos metálicos, se trata en todos los casos de manera preferida de vehículos automóviles.

25 En los siguientes Ejemplos se explica el invento. En ellos, al igual que en el texto precedente, todos los datos con la unidad "%" significan proporciones en masa (el cociente entre la masa de la respectiva sustancia y la masa de la mezcla en cg/g), siempre y cuando que no se indique otra cosa distinta. Los datos de concentraciones en "%" son proporciones en masa de la sustancia disuelta en la solución (la masa de la sustancia disuelta, dividida por la masa de la solución en cg/g).

30 **Ejemplo 1:** Un poliéster-diol

En un matraz de tres bocas con una capacidad de 4 l, equipado con una columna de cuerpos de relleno, se dispusieron previamente 322 g de un ácido graso dímero (@Pripol 1009), 1.199 g del 1,6-hexanodiol, 740,4 g del ácido adípico, 446,3 g del ácido isoftálico y 91,5 g del trimetilol-propano, y se calentaron a 100 °C. En este caso, los reaccionantes se fundieron. A esta temperatura se añadieron 0,5 g de óxido de dibutil-estaño, la mezcla se siguió calentando, hasta que a aproximadamente 150 °C se iniciase una destilación. Se continuó destilando a una temperatura creciente hasta de 220 °C durante tanto tiempo hasta que el índice de acidez de la resina estuviese situado por debajo de 10 mg/g. Luego, la presión en el recipiente de reacción se disminuyó hasta aproximadamente 100 hPa (aproximadamente 100 mbar) y se mantuvo durante tanto tiempo hasta que el índice de acidez estuviese situado debajo de 2 mg/g. Se obtuvo una resina viscosa con un índice de hidroxilo de aproximadamente 113 mg/g y un índice de Staudinger (medido en cloroformo) de aproximadamente 9,6 cm³/g.

Ejemplo 2: Un policarbonato-diol

45 En un matraz de tres bocas con una capacidad de 2 l, equipado con una columna de cuerpos de relleno, se dispusieron previamente 493 g del di(etilenglicol) y 1.084 g del 1,6-hexanodiol, y se calentaron a 150 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. A esta temperatura se añadieron bajo un gas protector 1,3 g del titanato de tetraisopropilo y luego la mezcla se calentó ulteriormente a 200 °C. A una temperatura constante se añadieron dosificadamente 1.091 g del carbonato de dimetilo en condiciones sumergidas. En este caso, se reguló la velocidad de adición de tal manera que la temperatura de la cabeza de la columna no sobrepasase los 62,5 °C. Después de haberse terminado la adición, se mantuvo todavía durante una hora a 200 °C. Luego se disminuyó la temperatura del material a 180 °C y se mantuvo durante otra hora más bajo una presión reducida de aproximadamente 100 hPa (aproximadamente 100 mbar). Se obtuvo una resina viscosa con un índice de hidroxilo de 170 mg/g.

Ejemplo 3: Una dispersión de poliéster-uretano autorreticulable

55 En un matraz de tres bocas con una capacidad de 2 l, equipado con un refrigerante de reflujo y una disposición de dosificación se dispusieron previamente 192,6 g del poliéster-diol del Ejemplo 1, 30,7 g del ácido dimetilol-propiónico y 37,7 g del 3-acetil-1-propanol, y se mezclaron homogéneamente a 120 °C. A esta mezcla homogénea se le añadieron dosificadamente 51,6 g del toluilen-diisocianato de tal manera que la temperatura del material no sobrepasase nunca los 124 °C. Después de haber finalizado la adición dosificada, se siguió agitando a 115 hasta 60 120 °C durante tanto tiempo hasta que la proporción másica de grupos isocianatos libres estuviese situada por debajo de 0,04 %. Luego se añadieron 63,4 g del isoforona-diisocianato y se mantuvieron ulteriormente a 115 hasta 120 °C durante tanto tiempo hasta que la proporción másica de grupos isocianatos libres hubiese disminuido de nuevo por debajo de 0,04 %. Después del enfriamiento de la resina a 95 °C, se añadió dosificadamente una solución de 11,7 g de agua amoniacal (al 25 % en una solución acuosa) en 480 g de agua totalmente desionizada a una 65 temperatura de 70 a 80 °C en el transcurso de treinta minutos, y en este caso se dispersó la resina. Después de una fase de agitación posterior durante una hora a 80 °C, se añadieron 26 g de la dihidrazida de ácido adípico y se agitó

asimismo durante 30 minutos. Después del enfriamiento a la temperatura ambiente y de una filtración a través de un filtro de velo de 25 μm , se obtuvo una dispersión finamente dividida (que tenía un tamaño de partículas de aproximadamente 35 nm) con una proporción másica de materiales sólidos de 42 %, un índice de acidez de aproximadamente 15 mg/g, un índice de amina de aproximadamente 8,5 mg/g, una viscosidad dinámica de aproximadamente 360 mPa·s y un valor del pH de 7,4, medidas/os en una dispersión con una proporción másica de materiales sólidos de 10 %.

Ejemplo 4: Una dispersión de poliéster-uretano autorreticulable de alto peso molecular

En un matraz de tres bocas con una capacidad de 2 l, equipado con un refrigerante de reflujo y una disposición de dosificación, se dispusieron previamente 192,6 g del poliéster-diol del Ejemplo 1, 30,7 g del ácido dimetilol-propiónico y 37,7 g del 3-acetil-1-propanol, y se mezclaron homogéneamente a 120 °C. A esta mezcla homogénea se le añadieron dosificadamente 51,6 g del tolulien-diisocianato de tal manera que la temperatura del material no sobrepasase nunca los 124 °C. Después de haber finalizado la adición dosificada, se siguió agitando a 115 hasta 120 °C durante tanto tiempo hasta que la proporción másica de grupos isocianatos libres estuviese situada por debajo de 0,04 %. Luego se añadieron 78,4 g del isoforona-diisocianato y se mantuvieron a 115 hasta 120 °C durante tanto tiempo hasta que la proporción másica de grupos isocianatos libres hubiese disminuido por su parte por debajo de 0,6 %. Después del enfriamiento de la resina a 95 °C, se añadieron 17,4 g de la trietil-amina y la mezcla se agitó durante quince minutos. Con 727 g de agua totalmente desionizada a una temperatura de 70 a 80 °C la resina fue dispersada en el transcurso de aproximadamente diez minutos. Después de una fase de agitación posterior durante otros diez minutos a 70 hasta 80 °C, en el transcurso de diez minutos se añadió dosificadamente una solución de 1,57 g de la etilendiamina en 23,2 g de agua totalmente desionizada y se mezcló agitando. Después de una fase de agitación posterior durante una hora, se añadieron 26 g de la dihidrazida de ácido adípico y se introdujeron con agitación asimismo durante 30 minutos. Después del enfriamiento a la temperatura ambiente y de una filtración a través de un filtro de velo de 25 μm , se obtuvo una dispersión finamente dividida (que tenía un tamaño de partículas de aproximadamente 24 nm) con una proporción másica de materiales sólidos de 34 %, un índice de acidez de aproximadamente 12,5 mg/g, un índice de amina de aproximadamente 10,3 mg/g, una viscosidad dinámica de aproximadamente 93 mPa·s y un valor del pH de 7,9, medidas/os en una dispersión con una proporción másica de materiales sólidos de 10 %.

Ejemplo 5: Una dispersión de policarbonato-uretano autorreticulable

En un matraz de tres bocas con una capacidad de 2 l, equipado con un refrigerante de reflujo y una disposición de dosificación, se dispusieron previamente 184,5 g del policarbonato-diol del Ejemplo 2, 14,3 g del ácido dimetilol-propiónico, 4 g del trimetilol-propano y 33,6 g del 3-acetil-1-propanol, y se mezclaron homogéneamente a 120 °C. A esta mezcla homogénea se le añadieron 95,3 g del hexametilen-diisocianato, de tal manera que la temperatura del material no sobrepasase nunca los 124 °C. Después de haber finalizado la adición dosificada, se siguió agitando a 115 hasta 120 °C durante tanto tiempo hasta que la proporción másica de grupos isocianatos libres estuviese situada por debajo de 0,04 %. Después del enfriamiento de la resina a 95 °C, se añadieron 5,7 g de la dimetil-etanol-amina y se introdujeron con agitación durante veinte minutos. Con 280 g de agua totalmente desionizada a una temperatura de 70 a 80 °C, la resina fue dispersada en el transcurso de 30 hasta 45 minutos. Después de una fase de agitación posterior durante veinte minutos a 70 hasta 80 °C, se añadieron 23,2 g de la dihidrazida de ácido adípico y se introdujeron con agitación asimismo durante 30 minutos. Después del enfriamiento a la temperatura ambiente y de una filtración a través de un filtro de velo de 25 μm , se obtuvo una dispersión finamente dividida (que tenía un tamaño de partículas de aproximadamente 66 nm) con una proporción másica de materiales sólidos de 41 %, un índice de acidez de aproximadamente 7,4 mg/g, un índice de amina de aproximadamente 6,4 mg/g, una viscosidad dinámica de aproximadamente 840 mPa·s y un valor del pH de 7,8, medidas/os en una dispersión con una proporción másica de materiales sólidos de 10 %.

Ejemplo 6: Una dispersión de poliuretano autorreticulable, basada en un aceite

En un matraz de tres bocas con una capacidad de 1 l, equipado con un refrigerante de reflujo y una disposición de dosificación, se dispusieron previamente 90 g del aceite de ricino, 18,2 g del ácido dimetilol-propiónico, 22,3 g del 3-acetil-1-propanol y 13,4 g de la N-metil-pirrolidona y se mezclaron homogéneamente a 120 °C. A esta mezcla homogénea se le añadieron 30,5 g del tolulien-diisocianato de tal manera que la temperatura del material no sobrepasase nunca los 124 °C. Después de haber finalizado la adición dosificada, se continuó agitando a 115 hasta 120 °C hasta que la proporción másica de grupos isocianatos libres estuviese situada por debajo de 0,04 %. Luego se añadieron 37,5 g del isoforona-diisocianato y se mantuvieron a 115 hasta 120 °C durante tanto tiempo hasta que la proporción másica de grupos isocianatos libres estuviese situada por su parte en torno a 0,6 %. Después del enfriamiento de la resina a 95 °C, se añadió dosificadamente una solución de 6,9 g de agua amoniacal (al 25 % en solución acuosa) en 292 g de agua totalmente desionizada a una temperatura de 70 a 80 °C en el transcurso de 30 a 45 minutos y en este caso la resina se dispersó. Después de una fase de agitación posterior durante treinta minutos a 70 hasta 80 °C, se añadieron 15,4 g de la dihidrazida de ácido adípico y se introdujeron con agitación asimismo durante treinta minutos. Después del enfriamiento a la temperatura ambiente y de una filtración a través de un filtro de velo de 25 μm , se obtuvo una dispersión finamente dividida (que tenía un tamaño de partículas de aproximadamente 124 nm) con una proporción másica de materiales sólidos de 33,5 %, un índice de acidez de aproximadamente 15,2 mg/g, un índice de amina de aproximadamente 8,4 mg/g, una viscosidad dinámica de aproximadamente 6.500 mPa·s y un valor del pH de 7,0, medidas/os en una dispersión con una proporción másica de materiales sólidos de 10 %.

Como comparación se preparó una dispersión de un poliéster-uretano, que se había injertado con monómeros acrílicos que contienen grupos de cetona, y que contenía asimismo dihidrazida de ácido adípico como agente de reticulación:

5 **Ejemplo 7 (comparativo)**
 232,0 g de un poliéster, preparado a partir del hexanodiol-1,6, del ácido isoftálico y del ácido adípico, con un índice de hidroxilo de 88 mg/g y un índice de acidez situado por debajo de 2 mg/g, se calentaron a 90 °C con 23,0 g del ácido dimetilol-propiónico, 10,9 g del hexanodiol-1,6 y 82,8 g de la N-metil-pirrolidona-2. A continuación, en el transcurso de un período de tiempo de 25 a 30 minutos se añadieron dosificadamente mediando agitación 73,9 g del isoforona-diisocianato. Después de otros sesenta minutos, a una temperatura de 90 °C se añadieron rápidamente 80,0 g del metacrilato de metilo y 0,2 g del 2,6-di-terc.-butil-4-metil-fenol, y la mezcla se homogeneizó. Después de esto, se añadieron dosificadamente 41,3 g de isoforona-diisocianato durante un período de tiempo de diez minutos, la mezcla se agitó a 90 °C durante tanto tiempo hasta que la proporción másica de grupos isocianatos libres fuese de 1,11 %, referida a la masa de la mezcla de reacción. A la solución del prepolímero, así obtenida, se le añadieron 18,9 g del metacrilato de 2-hidroxi-etilo. Se hizo reaccionar ulteriormente hasta que ya no se podía detectar ningún grupo isocianato libre. Después de la adición de otros 37,3 g adicionales del metacrilato de metilo, 16,0 g de la diacetona-acrilamida y 11,4 g de la dimetil-etanol-amina, se añadieron 658,0 g de agua a una temperatura de 70 °C a la solución del prepolímero mediando agitación energética. A continuación, a una temperatura de 80 °C se añadieron rápidamente 0,7 g del hidroperóxido de terc.-butilo (en forma de una solución al 80 %). Después de otros treinta minutos más, se añadió dosificadamente una solución de 1,3 g del ácido ascórbico y 130,0 g de agua durante un período de tiempo de noventa minutos.

La dispersión resultante de un híbrido de un poliuretano y de un compuesto acrílico se enfrió a la temperatura ambiente (a 23 °C) y se filtró a través de un tejido de filtro de 5 µm. A continuación, se añadieron mediando agitación 8,2 g de dihidrazida de ácido adípico, disueltos en 100 g de agua. La dispersión poseía una proporción másica de materiales sólidos de 36 % y un valor del pH de 7,5.

Tabla 1: Comparación de las propiedades técnicas de aplicaciones

	Dispersión del Ejemplo 6	Dispersión del Ejemplo 7 (comparativa)
Proporción másica de materiales sólidos	aproximadamente 34 %	aproximadamente 36 %
Ensayo sobre vidrio, película húmeda de 150 µm		
Período de tiempo libre de polvo *	20 min	30 min
Período de tiempo libre de adhesión +	60 min	55 min
Película	i. O.	i. O.
Dureza de péndulo según la norma DIN EN ISO 1522		
después de 24 horas / TA	70 s	50 s
después de 1 semana / TA	125 s	90 s
Estabilidades sobre vidrio después de 96 h / TA		
Acetona	15 s	15 s
Etanol	65 s	20 s
Agua TD	6 horas	10 min

* Período de tiempo libre de polvo: Determinado como el período de tiempo después de la aplicación del barniz, a partir del cual al sobrepintar la superficie de barniz con la yema seca limpia de un dedo, sin apretar, no queda ninguna huella

+ Período de tiempo libre de adhesión (barnices para maderas): Determinado como el período de tiempo después de la aplicación del barniz, a partir del cual, al apretar ligeramente sobre la superficie del barniz con la yema seca limpia de un dedo ya no queda ninguna huella

TA: temperatura ambiente (20 °C)

Agua TD: agua totalmente desalinizada

Película: i. O. significa que a simple vista no se podía reconocer ningún tipo de irregularidades tales como motas, enturbiamientos, etc.

REIVINDICACIONES

1. Dispersiones acuosas de poliuretanos autorreticulables, que contienen un agente de reticulación **I** que se escoge entre diaminas **I1** y dihidrazidas **I2**, y poliuretanos **con** unos eslabones que se derivan de poliisocianatos **A**, de polioles **B** con una masa molar media numérica M_n de por lo menos 400 g/mol, de compuestos **D**, que contienen por lo menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianatos y que tienen por lo menos un grupo capacitado para la formación de aniones, de polioles **E** de bajo peso molecular, que no llevan ningún otro grupo reactivo frente a grupos isocianatos, de compuestos **F**, que tienen por lo menos un grupo reactivo frente a grupos isocianatos, y por lo menos un grupo carbonilo del tipo de un aldehído o una cetona, de compuestos **G**, que son monofuncionales frente a isocianatos o que contienen hidrógeno activo con diversa actividad, y que son diferentes de los compuestos **E**, caracterizadas porque los grupos carbonilo incorporados en el compuesto **F** están unidos en el poliuretano a través de un grupo -X- a la cadena polimérica, porque el grupo -X- se escoge entre grupos alquileo o aralquileo lineales o ramificados o cíclicos con por lo menos 3 y hasta 20 átomos de carbono, y porque los dos sitios de fijación no se encuentran junto al mismo átomo de C.
2. Dispersiones acuosas de poliuretanos autorreticulables de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque los poliuretanos contienen adicionalmente unos eslabones que se derivan de polioles **C** de bajo peso molecular con una M_n situada por debajo de 400 g/mol.
3. Dispersiones acuosas de poliuretanos autorreticulables de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque los poliuretanos contienen adicionalmente unos eslabones que se derivan de compuestos **H**, que son diferentes de los **B**, **C**, **D**, **E**, **F** y **G**, y que contienen por lo menos dos grupos reactivos con grupos NCO.
4. Dispersiones acuosas de poliuretanos autorreticulables de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque los compuestos **F** se escogen entre 1-(4-hidroxi-fenil)-3-butanona, 3-acetil-1-propanol, 4-acetil-1-butanol y dihidro-5-hidroximetil-2(3H)-furanona.
5. Dispersiones acuosas de poliuretanos autorreticulables de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque como agentes reticulantes se emplean dihidrazidas de ácidos dicarboxílicos alifáticos.
6. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de poliuretanos autorreticulables de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque a partir de los poliisocianatos **A**, de los polioles conformes a **B**, de los compuestos **F** y eventualmente de los polioles de bajo peso molecular **C**, así como de los compuestos **D**, se prepara primeramente un prepolímero de poliuretano, que contiene en promedio por lo menos 1,7 grupos isocianatos libres por cada molécula, este prepolímero se puede hacer reaccionar luego con los compuestos **E** y/o **G** eventualmente en mezcla con pequeñas cantidades de compuestos **H**, en un sistema no acuoso, empleándose el componente **E** en un exceso estequiométrico tal que el número de los grupos hidroxilo en **E** sea mayor que el número de los grupos isocianatos en el prepolímero preparado en la primera etapa, y la resina de poliuretano que ha reaccionado totalmente, se neutraliza finalmente, y se transfiere al sistema acuoso.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque en la primera etapa se prepara un prepolímero de poliuretano con un índice de Staudinger de por lo menos 11 cm³/g.
8. Agentes de revestimiento acuosos autorreticulables, que contienen dispersiones acuosas de poliuretanos autorreticulables de acuerdo con la reivindicación 1.
9. Agentes de revestimiento acuosos autorreticulables de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizados porque ellos contienen adicionalmente unos agentes endurecedores que se escogen entre isocianatos bloqueados y resinas de aminoplastos.