(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 390 666**

(51) Int. Cl.:
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/16 (2006.01)
C08J 3/03 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **04705807 .8**
(96) Fecha de presentación: **28.01.2004**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1599519**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **30.11.2005**

(54) Título: **Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de poliuretano en miniemulsión y en presencia de catalizador**

(30) Prioridad:
28.02.2003 DE 10309204

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.11.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.11.2012

(73) Titular/es:
BASF SE (50.0%)
67056 LUDWIGSHAFEN, DE y
MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V. (50.0%)

(72) Inventor/es:
LICHT, ULRIKE;
DEUTRICH, SUSANNE;
ANTONIETTI, MARKUS y
LANDFESTER, KATHARINA

(74) Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, 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 2 390 666 T3

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de poliuretano en miniemulsión y en presencia de catalizador

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de poliuretano.

Dispersiones acuosas de poliuretano (también denominadas dispersiones de PUR de manera abreviada) y procedimientos para su obtención son conocidos generalmente. En este caso, la obtención se efectúa según el procedimiento de acetona o procedimiento de mezclado de prepolímeros. Es desfavorable que tales procedimientos son complejos y costosos, en especial si se emplean disolventes. Además, en el caso de reactivos a través de los que se introdujeron los grupos hidrófilos se trata de costosos productos químicos especiales. Desde hace tiempo se emplean dispersiones de PUR para el revestimiento de substratos, como por ejemplo cuero, materiales textiles, madera, metal o material sintético.

Se pueden obtener dispersiones también a partir de miniemulsiones, miniemulsiones que están constituidas por agua, una fase oleaginosa y una o varias substancias tensioactivas, y que presentan un tamaño de gotita de 5 a 50 nm (microemulsión) o 50 a 500 nm. Las miniemulsiones se consideran metaestables (P. A. Lovell, M. El-Aesser, Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, editorial John Wiley and Sons, Chichester, New York, Weinheim, 1997, páginas 700 y siguientes, M. El-Aesser, Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology, 30th Annual Short Course, vol. 3, junio 7-11, 1999, Emulsion Polymers Institute, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, USA).

Por la literatura son conocidos numerosos procedimientos para la obtención de dispersiones primarias acuosas con ayuda de polimerización en miniemulsión a través de radicales de monómeros con insaturación olefínica (a modo de ejemplo WO 98/02466, DE-A 196 28 143, DE-A 196 28 142, EP-A 401 565, WO 97/49739, EP-A 755 946, DE-A 199 24 674), en las que no se describe la poliadición de isocianatos con polioles para dar poliuretano.

Dispersiones que contienen poliuretanos se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente alemana sin examinar DE-A 198 25 453. Por la WO 00/29465 se conoce la reacción no catalizada de isocianato y compuestos hidroxílicos en miniemulsiones acuosas para dar poliuretanos.

Además son conocidos poliuretanos sin grupos hidrófilos con o sin disolventes. Estos son especialmente desfavorables debido a problemas ecológicos debido a su empleo de disolventes o isocianato libre. Además, éstos presentan pesos moleculares más reducidos en comparación con las dispersiones.

El empleo de compuestos orgánicos de estaño, como por ejemplo dibutilestaño dilaurato como catalizadores para la obtención de dispersiones de PUR se describe en la DE-A 199 59 653. La DE-A 199 17 897 describe un procedimiento para la obtención de espumas de poliuretano a partir de polieteroles especiales bajo empleo de catalizadores de sal metálica, empleándose especialmente sales potásicas. En la solicitud de patente alemana precedente, con el número de archivo 10161156.0 se describe la poliadición de diisocianatos y dioles en presencia de una sal de cesio. En este procedimiento es desfavorable que se lleva a cabo a través del paso intermedio de obtención de un prepolímero.

La WO 02/064657 enseña la obtención no catalítica de dispersiones de poliuretano acuosas sin el paso intermedio de obtención de un prepolímero.

Por lo tanto, la presente invención tomaba como base la tarea de encontrar un procedimiento para la obtención de miniemulsiones de poliuretano, que no presente los inconvenientes expuestos y conduzca a dispersiones de PUR mejoradas. En especial se debía encontrar un control de reacción más rápido que condujera a un aumento de la selectividad y a pesos moleculares de poliuretanos más elevados.

El problema se solucionó mediante un procedimiento para la obtención de dispersiones primarias acuosas que contienen al menos un poliuretano hidrófobo, que es obtenible en miniemulsión mediante reacción de al menos un poliisocianato (a) y al menos un compuesto (b), que contiene al menos un grupo reactivo con isocianato, añadiéndose al menos un catalizador.

Las dispersiones de PUR obtenidas conforme al procedimiento según la invención son rápidamente sintetizables y económicas, ya que especialmente se suprime la etapa intermedia de obtención de un prepolímero.

En el ámbito de la presente invención se entiende por propiedad hidrófila la propiedad constitucional de una molécula o de un grupo funcional de penetrar en la fase acuosa, o permanecer en la misma. Por consiguiente, se entiende por propiedad hidrófoba la propiedad constitucional de una molécula o de un grupo funcional de presentar

comportamiento exófilo frente a agua, es decir, no penetrar en agua o abandonar la fase acuosa. De manera complementaria se remite a Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, Stuttgart, New York, 1998, páginas 294 y 295.

El procedimiento según la invención se aplica en la polimerización en miniemulsión para dar poliuretanos.

En estos procedimientos, por regla general, en un primer paso se genera a partir de los monómeros (a) y (b) la cantidad necesaria de emulsionantes y/o coloide de protección, así como, en caso dado, se obtiene una mezcla a partir de adición hidrófoba y agua, y a partir de la misma se genera una emulsión.

Se descubrió que en el caso de adición de catalizadores se fomenta la uretanización. En especial la adición de catalizadores hidrófobos favorece la misma, y suprime la reacción secundaria indeseable con agua para dar urea.

En una ejecución preferente del procedimiento según la invención se obtiene en primer lugar una mezcla constituida por los monómeros (a) y (b), emulsionantes y/o coloides de protección, así como, en caso dado, adición hidrófoba y agua. Después se genera una emulsión y se calienta la misma bajo agitación. Una vez alcanzada la temperatura de reacción necesaria se añade el catalizador a través de la fase acuosa. De modo especialmente se añade un catalizador hidrófobo a través de la fase acuosa. La solubilidad en agua del catalizador hidrófobo se sitúa preferentemente en ≤ 1 g/l.

Mediante la adición preferente del catalizador, preferentemente hidrófobo, a través de la fase acuosa tras la dispersión se alcanza una selectividad más elevada y un aumento de peso molecular.

Naturalmente, el catalizador se puede añadir también ya en la fase oleaginosa de la emulsión, es decir, en la fase de monómeros, antes de dispersarse, o se puede añadir inmediatamente a la fase acuosa tras la obtención de la emulsión. A continuación se calienta bajo agitación.

Como catalizadores entran en consideración en principio todos los catalizadores empleados habitualmente en la química de poliuretanos.

Estos son especialmente aminas orgánicas, en especial aminas terciarias alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, y/o compuestos metálicos ácidos de Lewis orgánicos. Como compuestos metálicos ácidos de Lewis orgánicos entran en consideración, por ejemplo, compuestos de estaño, como por ejemplo sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II), y las sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de dimetilestaño, diacetato de dibutilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y diacetato de dioctilestaño. También son posibles complejos metálicos, como acetilacetonatos de hierro, titanio, aluminio, circonio, manganeso, níquel y cobalto. Se describen otros catalizadores metálicos por Blank et al. en Process in Organic Coatings, 1999, vol. 35, páginas 19-29.

Compuestos metálicos ácidos de Lewis orgánicos preferentes son diacetato de dimetilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, acetilacetonato de circonio y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de circonio.

También se pueden emplear catalizadores de bismuto y cobalto, así como sales de cesio, como catalizadores hidrófobos. En este caso, como sales de cesio entran en consideración aquellos compuestos en los que se emplean los siguientes aniones: F^-, Cl^-, ClO^-, ClO_3^-, ClO_4^-, Br^-, J^-, JO_3^-, CN^-, OCN^-, NO_2^-, NO_3^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}, S^{2-}, SH^-, HSO_3^-, SO_3^{2-}, HSO_4^-, SO_4^{2-}, $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$, así como $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, representando n los números 1 a 20.

En este caso son especialmente preferentes carboxilatos de cesio, en los que el anion obedece a las fórmulas $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, así como $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, con n igual a 1 hasta 20. Sales de cesio especialmente preferente presentan como aniones monocarboxilatos de la fórmula general $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, representando n los números 1 a 20. En este caso se deben mencionar en especial formiato, acetato, propionato, hexanoato y 2-etilhexanoato.

Como aminas orgánicas habituales cítense a modo de ejemplo: trietilamina, 1,4-diazabiciclo-[2,2,2]-octano, tributilamina, dimetilbencilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutandiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexan-1,6-diamina, dimetilciclohexilamina, dimetildodecilamina, pentametildipropilentriamina, pentametildietilentriamina, 3-metil-6-dimetilamino-3-azapentol, dimetilaminopropilamina, 1,3-bisdimetilaminobutano, bis-(2-dimetilaminoetil)éter, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, 2-dimetilaminoetoxietanol, dimetiletanolamina, tetrametilhexametilendiamina, dimetilamino-N-metiletanolamina, N-metilimidazol, N-formil-N,N'-dimetilbutilendiamina, N-dimetilaminoetilmorfolina, 3,3'-bis-dimetilamino-di-n-propilamina y/o 2,2'-dipiperazindiisopropiléter, dimetilpiperazina, tris-(N,N-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotriazina, imidazoles, como 1,2-dimetilimidazol, 4-cloro-2,5-dimetil-1-(N-metilaminoetil)imidazol, 2-aminopropil-4,5-dimetoxi-1-metilimidazol, 1-

aminopropil-2,4,-tributilimidazol, 1-aminoetil-4-hexilimidazol, 1-aminobutil-2,5-dimetilimidazol, 1-(3-aminopropil)-2-etil-4-metilimidazol, 1-(3-aminopropil)imidazol y/o 1-(3-aminopropil)-2-metilimidazol.

Aminas orgánicas preferentes son trialquilaminas con, independientemente entre sí, dos restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y un resto alquilo o cicloalquilo con 4 a 20 átomos de carbono, a modo de ejemplo dimetil-alquilamina con 4 a 15 átomos de carbono, como dimetildodecilamina o dimetil-cicloalquilamina con 3 a 8 átomos de carbono. Aminas orgánicas igualmente preferentes son aminas bicíclicas, que pueden contener, en caso dado, otro heteroátomo, como oxígeno o nitrógeno, como por ejemplo 1,4-diazabiciclo-[2,2,2]-octano.

Naturalmente se pueden emplear también mezclas de dos o más de los citados compuestos como catalizadores.

De modo especialmente preferente se emplean catalizadores hidrófobos a partir de los citados compuestos.

Los catalizadores se emplean preferentemente en una cantidad de un 0,0001 a un 10 % en peso, de modo especialmente preferente en una cantidad de un 0,001 a un 5 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros empleados.

Según estructura del catalizador, éste se puede añadir en forma sólida o líquida, así como disuelto. Los disolventes apropiados son disolventes no miscibles con agua, como hidrocarburos aromáticos o alifáticos, así como carboxilatos, como por ejemplo tolueno, acetato de etilo, hexano y ciclohexano. Preferentemente se añaden los catalizadores en fase sólida o líquida.

En una forma preferente de ejecución de la invención, la proporción de grupos isocianato (a) respecto a grupos reactivos con isocianato (b) asciende a 0,8 : 1 hasta 3 : 1, preferentemente 0,9 : 1 a 1,5 : 1, de modo especialmente preferente 1 : 1.

Según la invención, las dispersiones acuosas contienen poliuretanos, que se obtienen a partir de poliisocianatos. Como poliisocianatos (a) entran en consideración preferentemente los diisocianatos empleados habitualmente en la química de poliuretanos.

En especial se deben citar diisocianatos $X(NCO)_2$, representando X un resto hidrocarburo alifático con 4 a 12 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de carbono, o un resto hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Son ejemplos de tales diisocianatos diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, diisocianato de trimetilhexano, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano, diisocianato de p-xilileno, diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), los isómeros de bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI), como los isómeros trans/trans, cis/cis y cis/trans, así como mezclas constituidas por estos compuestos. Preferentemente se emplean 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de hexametileno (HDI), así como bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI).

Tales diisocianatos son adquiribles en el comercio.

Como mezclas de estos isocianatos son significativas especialmente las mezclas de los respectivos isómeros estructurales de diisocianatotolueno y diisocianatodifenilmetano, en especial es apropiada la mezcla constituida por un 80 % en moles de 2,4-diisocianatotolueno y un 20 % en moles de 2,6-diisocianatotolueno. Además son especialmente ventajosas las mezclas de isocianatos aromáticos, como 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos, como diisocianato de hexametileno o IPDI, ascendiendo la proporción de mezcla preferente de isocianatos alifáticos respecto a isocianatos aromáticos a 4 : 1 hasta 1 : 4.

Para la síntesis de poliuretanos, además de los citados anteriormente, también se pueden emplear como compuestos (a) isocianatos que portan, además de los grupos isocianato libres, otros grupos isocianato bloqueados, por ejemplo grupos isocianato, biuret, urea, alofanato, uretdiona o carbodiimida.

Grupos reactivos con isocianato apropiados son, a modo de ejemplo, grupos hidroxilo, tiol, así como grupos amino primarios y secundarios. Preferentemente se emplean compuestos que contienen grupos hidroxilo o monómeros como compuestos reactivos con isocianato o monómeros (b). Además, también se pueden empelar compuestos que contienen grupos amino como monómeros (b3).

Preferentemente se emplean dioles como compuestos o monómeros (b).

Respecto a un buen peliculado y elasticidad, como compuestos (b) que contienen grupos reactivos con isocianato entran en consideración particularmente dioles de peso molecular elevado (b1), que tienen un peso molecular de aproximadamente 500 a 5000 g/mol, de modo preferente aproximadamente 1000 a 3000 g/mol.

En el caso de dioles (b1) se trata en especial de poliesterpolioles, que son conocidos, por ejemplo, por Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, páginas 62 a 65. Preferentemente se emplean poliesterpolioles que se obtienen mediante reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear también los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o los correspondientes policarboxilatos de alcoholes inferiores, o sus mezclas, para la obtención de poliesterpolioles. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos, y estar substituidos, en caso dado, por ejemplo, por átomos de halógeno, y/o ser insaturados. Como ejemplos a tal efecto cítense: ácido subérico, ácido acelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido alquenilsuccínico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros. Son preferentes ácidos dicarboxílicos de la fórmula general $HOOC-(CH_2)_y-COOH$, siendo y un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20, por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecanodicarboxílico.

Como dioles entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butan-1,3-diol, buten-1,4-diol, butin-1,4-diol, pentan-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos, como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metilpropan-1,3-diol, metilpentanodioles, además de dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Son preferentes alcoholes de la fórmula general $HO-(CH_2)_x-OH$, siendo x un número entero de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Son ejemplos a tal efecto etilenglicol, butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol, octan-1,8-diol y dodecan-1,12-diol. Además son preferentes neopentilglicol y pentan-1,5-diol. Estos dioles se pueden emplear también como dioles (b2) directamente para la síntesis de poliuretanos.

Además, también entran en consideración dioles de policarbonato (b1), como se obtienen, por ejemplo, mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular citados como componentes estructurales para los polioles de poliéster.

También son apropiados dioles de poliéster (b1) a base de lactona, tratándose de homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, preferentemente de productos de adición de lactonas en moléculas iniciadoras difuncionales apropiadas, que presentan grupos hidroxilo terminales. Como lactonas entran en consideración preferentemente aquellas que se derivan de compuestos de la fórmula general $HO-(CH_2)_z-COOH$, siendo z un número de 1 a 20, y pudiendo estar substituido un átomo de H de una unidad metileno también por un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. Son ejemplos e-caprolactona, β-propiolactona, ɣ-butirolactona y/o metil-e-caprolactona, así como sus mezclas. Componentes iniciadores apropiados son, por ejemplo, los alcoholes divalentes de bajo peso molecular citados anteriormente como componente estructural para los polioles de poliéster. Son especialmente preferentes los correspondientes polímeros de ε-caprolactona. También se pueden emplear dioles de poliéster o dioles de poliéter inferiores como iniciadores para la obtención de polímeros de lactona. En lugar de polímeros de lactonas se pueden emplear también los correspondientes policondensados, equivalentes desde el punto de vista químico, de ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

Además entran en consideración como monómeros (b1) dioles de poliéter. Estos son obtenibles en especial mediante polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina consigo misma, por ejemplo en presencia de BF_3 o mediante adición de estos compuestos, en caso dado en mezcla o sucesivamente, a componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos, como alcoholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano o anilina. Es especialmente preferente politetrahidrofurano de un peso molecular de 240 a 5000 g/mol, y sobre todo 500 a 4500 g/mol. Además, también se pueden emplear mezclas de dioles de poliéster y dioles de poliéter como monómeros (b1).

Del mismo modo son apropiadas polihidroxiolefinas (b1), preferentemente aquellas con 2 grupos hidroxilo terminales, por ejemplo α,ω-dihidroxipolibutadieno, α,ω-dihidroxipolimetacrilato o α,ω-dihidroxipoliacrilato como monómeros (b1). Tales compuestos son conocidos, a modo de ejemplo, por la EP-A 622 378. Otros polioles apropiados (b1) son poliacetales, polisiloxanos y resinas alquídicas.

La dureza y el módulo de elasticidad de los poliuretanos se pueden aumentar si se emplean como dioles (b), además de los dioles (b1), dioles de bajo peso molecular (b2), con un peso molecular de aproximadamente 60 a 500, preferentemente de 62 a 200 g/mol.

Como dioles (b2) se emplean sobre todo los componentes estructurales de los alcanodioles de cadena corta citados para la obtención de polioles de poliéster, siendo preferentes los dioles no ramificados con 2 a 12 átomos de

carbono y un número par de átomos de carbono, así como pentano-1,5-diol y neopentilglicol. Además entran en consideración fenoles o bisfenol A o F como dioles (b2).

La fracción de polioles (b_1), referida a la cantidad total de dioles (b), asciende preferentemente a un 0 hasta un 100 % en moles, en especial un 10 a un 100 % en moles, de modo especialmente preferente un 20 a un 100 % en moles, y la fracción de monómeros (b_2), referido a la cantidad total de dioles (b), asciende a un 0 hasta un 100 % en moles, en especial un 0 a un 90 % en moles, de modo especialmente preferente un 0 a un 80 % en moles. La proporción de dioles (b1) respecto a los monómeros (b2) asciende de modo especialmente preferente a 1 : 0 a 0 : 1, preferentemente de 1 : 0 a 1 : 10, de modo especialmente preferente de 1 : 0 a 1 : 5.

Para los componentes (a) y (b) se emplean también funcionalidades > 2.

Ejemplos de monómeros (b3) apropiados son hidrazina, hidrato de hidrazina, etilendiamina, propilendiamina, dietilentriamina, dipropilentriamina, isoforondiamina, 1,4-ciclohexildiamina, N-(2-aminoetil)-etanolamina o piperazina.

En cantidad subordinada se pueden emplear también monómeros (b3) monofuncionales que contienen grupos hidroxilo y/o que contienen grupos amino. Su fracción no sobrepasará un 10 % en moles, referido a los componentes (a) y (b).

Según la invención, en la emulsión obtenida de este modo, los diámetros de gotitas de monómero son normalmente < 1000 nm, frecuentemente < 500 nm. En el caso normal, el diámetro es > 40 nm. Correspondientemente son preferentes valores entre 40 y 1000 nm. Son especialmente preferentes 50 - 500 nm. Es muy especialmente preferente el intervalo de 100 nm a 300 nm, y óptimamente preferente el intervalo de 200 a 300 nm.

La obtención de la emulsión se efectúa de modo conocido en sí. El tamaño medio de gotitas de la fase dispersada de la emulsión acuosa se puede determinar según el principio de control lumínico quasielástico (el denominado diámetro de gotita z-medio dz de análisis unimodal de la función de autocorrelación). A modo de ejemplo, a tal efecto se puede emplear un Coulter N3 Plus Particle Analyser de la firma Coulter Scientific Instruments.

Para la obtención de la emulsión se pueden aplicar, a modo de ejemplo, homogeneizadores de alta presión. La distribución fina de los componentes se consigue mediante una alimentación de energía local elevada en estas máquinas. A este respecto han dado buen resultado especialmente dos variantes:

En la primera variante se compacta la macroemulsión acuosa, por ejemplo, a través de una bomba de émbolo a más de 1000 bar, y a continuación se descomprime mediante una ranura estrecha.

La acción se basa en este caso en una cooperación de gradientes de cizallamiento y presión elevados y cavitación en la ranura. Un ejemplo de un homogeneizador de alta presión, que funciona según este principio, es el homogeneizador de alta presión Niro-Soavi tipo NS1001L Panda.

En la segunda variante se descomprime la macroemulsión acuosa compactada a través de dos toberas de orientación opuesta en una cámara de mezclado. En este caso, la acción de distribución fina es dependiente sobre todo de las condiciones hidrodinámicas en la cámara de mezclado. Un ejemplo de este tipo de homogeneizador es el Microfluidizer Typ M 120 E de Microfluidics Corp. En este homogeneizador de alta presión se comprime la macroemulsión acuosa a presiones de hasta 1200 atm por medio de una bomba de émbolo de acción neumática, y se descomprime a través de una denominada "cámara de interacción". En la "cámara de interacción" se divide el chorro de emulsión en un sistema de microcanales en dos chorros, que se hacen incidir bajo un ángulo de 180º. Otro ejemplo de un homogeneizador que funciona según este tipo de homogeneización es el Nanojet tipo Expo de Nanojet Engineering GmbH. Sin embargo, en el caso de Nanojet se incorporan dos válvulas de homogeneización, que se pueden ajustar mecánicamente, en lugar de un sistema de canales estacionario.

Además de los principios explicados anteriormente, la homogeneización se puede efectuar, por ejemplo, también mediante aplicación de ultrasonido (por ejemplo Brandon Sonifier II 450). La distribución fina se basa en este caso en mecanismos de cavitación. Para la homogeneización por medio de ultrasonido son apropiados en principio también los dispositivos descritos en la GB-A 22 50 930 y la US 5 108 654. La calidad de la emulsión acuosa generada en el campo ultrasónico depende en este caso no sólo de la potencia sónica aportada, sino también de otros factores, como por ejemplo la distribución de intensidad de ultrasonido en la cámara de mezclado, el tiempo de residencia, la temperatura y las propiedades físicas de las substancias a emulsionar, a modo de ejemplo la tenacidad, la tensión interfacial y la presión de vapor. El tamaño de gotita resultante depende en este caso, entre otras cosas, de la concentración de emulsionante, así como de la energía alimentada en la homogeneización, y por lo tanto se puede ajustar selectivamente, por ejemplo, mediante correspondientes modificaciones de la presión de homogeneización, o bien de la correspondiente energía ultrasónica.

Para la obtención de la emulsión según la invención a partir de emulsiones convencionales por medio de ultrasonido ha dado buen resultado en especial el dispositivo descrito en la DE-A 197 56 874, a la que se hace referencia expresamente en este caso.

El medio para la transmisión de ondas ultrasónicas está configurado de modo especialmente ventajoso como sonotrodo, cuyo extremo opuesto a la superficie de irradiación libre está acoplado con un transformador ultrasónico. Las ondas ultrasónicas se pueden generar, a modo de ejemplo, mediante utilización del efecto piezoeléctrico inverso. En este caso, con ayuda de generadores se generan oscilaciones eléctricas de alta frecuencia (habitualmente en el intervalo de 10 a 100 kHz, preferentemente entre 20 y 40 kHz), a través de un transformador piezoeléctrico se transforman en oscilaciones mecánicas de la misma frecuencia, y se acoplan en el medio a irradiar con el sonotrodo como elemento de transmisión.

Además, la emulsión se puede obtener mediante atomización. En este caso, la emulsión se obtiene continuamente según medida de consumo, mediante mezclado de sus componentes por medio de un dispositivo de mezclado, que presenta al menos una tobera, seleccionada a partir de tobera de cono macizo, tobera de cono hueco, tobera de chorro plano, tobera de chorro liso, tobera de inyector, tobera de eyector, tobera de espiral, tobera de chorro de impacto, tobera binaria o filtro de emulsión (WO 02/085955).

Es conveniente llevar a cabo la obtención de la emulsión tan rápidamente que el tiempo de emulsión sea corto en comparación con el tiempo de reacción de los monómeros entre sí y con agua.

Un acondicionamiento preferente del procedimiento según la invención consiste en obtener la cantidad total de emulsión bajo agitación a temperaturas < RT. La obtención de la emulsión se realiza preferentemente en menos de 10 minutos. Después se añade el catalizador y se ajusta la temperatura de reacción deseada. Las temperaturas de reacción se sitúan entre RT y 120ºC, de modo especialmente preferente entre 50 y 100ºC. En otra forma de ejecución preferente, en primer lugar se añade el catalizador hidrófobo a través de la fase acuosa una vez alcanzada la temperatura de reacción.

En otra variante del procedimiento según la invención, a partir de los monómeros (a) y (b1) y/o (b2), emulsionantes y/o coloides de protección, así como, en caso dado, adición hidrófoba y agua, se obtiene en primer lugar la emulsión antes de añadirse a su vez el catalizador hidrófobo, y una vez alcanzado el contenido teórico en NCO se añaden gota a gota los monómeros (b3).

En general, en la generación de miniemulsiones se emplean emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides de protección, o bien estabilizadores, como compuestos tensioactivos.

Una descripción detallada de coloides de protección apropiados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Como emulsionantes entran en consideración emulsionantes tanto aniónicos, catiónicos, como también no iónicos. De modo preferente, como substancias tensioactivas acompañantes se emplean exclusivamente emulsionantes, cuyos pesos moleculares se sitúan habitualmente por debajo de 2000 g/mol, a diferencia de los coloides de protección. Naturalmente, en el caso de empleo de mezclas de substancias tensioactivas, los componentes aislados pueden ser compatibles entre sí, lo que se puede verificar por medio de algunos ensayos previos en caso de duda. Preferentemente se emplean emulsionantes aniónicos y no iónicos como substancias tensioactivas. Emulsionantes acompañantes comunes son, por ejemplo, alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: 8 a 36 átomos de carbono), mono-, di- y trialquilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: 4 a 9 átomos de carbono), sales metálicas alcalinas de dialquilésteres de ácido sulfosuccínico, así como sales alcalinas y/o amónicas de sulfatos de alquilo (resto alquilo: 8 a 12 átomos de carbono), de alcanoles etoxilados (grado de OE: 4 a 30, C_9), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: 12 a 18 átomos de carbono) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: 9 a 12 átomos de carbono).

Se encuentran emulsionantes apropiados también en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie tomo 14/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

Los nombres comerciales de emulsionantes son, por ejemplo, Dowfak® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Lumiten® N-OP 25, Emulphor® OPS 25, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® 1-RA, Lumiten® E 3065, Steinapol NLS, etc.

La cantidad de emulsionante para la obtención de la emulsión acuosa se selecciona convenientemente según la invención de modo que, en la emulsión acuosa resultante en último término, dentro de la fase acuosa no se sobrepasa esencialmente la concentración crítica de formación de micelas de los emulsionantes empleados. Respecto a la cantidad de monómeros contenida en la emulsión acuosa, esta cantidad de emulsionante se sitúa generalmente en el intervalo de un 0,1 a un 5 % en peso. Como ya se ha mencionado, a los emulsionantes se pueden añadir de manera adyacente coloides de protección que pueden estabilizar la distribución dispersa de la

dispersión acuosa de polímeros resultante en último término. Independientemente de la cantidad de emulsionante empleada, los coloides de protección se pueden emplear en cantidades hasta un 50 % en peso, a modo de ejemplo en cantidades de un 1 a un 30 % en peso, referido a los monómeros.

Como coestabilizadores se pueden añadir a los monómeros substancias que presentan una solubilidad en agua de < 5×10^{-5} g/l, preferentemente 5×10^{-7} g/l, en cantidades de un 0,01 a un 10 % en peso. Son ejemplos hidrocarburos, como hexadecano, hidrocarburos halogenados, silanos, siloxanos, aceites hidrófobos (aceite de oliva), colorantes, etc. En su lugar, también poliisocianatos bloqueados pueden adoptar la función del hidrófobo.

Las dispersiones según la invención se emplean para la obtención de substancias de revestimiento, pegamentos y masas para juntas. También se pueden emplear para la obtención de películas o láminas, así como para el impregnado, por ejemplo, de materiales textiles.

En el caso de empleo como material de revestimiento, las dispersiones de PUR según la invención muestran simultáneamente una dureza extraordinaria, así como una elasticidad óptima. Sobre substratos flexibles se garantizan tenacidad y dilatabilidad. Además se pueden obtener materiales que alcanzan resistencias térmicas extraordinarias. En el caso de empleo en pegamentos se añade aún la elevada resistencia de adhesión.

Los siguientes ejemplos explicarán la invención, pero sin limitarla.

La determinación del tamaño medio de partícula se efectuó mediante dispersión lumínica cuasi eléctrica según ISO 13321 con un Nicomp particle sizer, Model 370, en muestras al 0,01 en peso. La polidispersividad Mw/Mn, el cociente del peso molecular promedio en peso y promedio en número, representa una medida de la distribución de peso molecular de los polímeros, y tiene el valor 1 en el caso ideal. Los datos respecto a polidispersividad, así como respecto a peso molecular promedio en número y promedio en peso Mn y Mw se refieren en este caso a medidas cromatográficas de permeación en gel, empleándose poliestireno como patrón, y tetrahidrufurano como agente eluyente. El método se describe en Analytiker Taschenbuch tomo 4, páginas 433 a 442, Berlín 1984.

Ejemplo 1

Se agitaron 3,141 g de 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,859 g de dodecan-1,12-diol pulverizado, 200 mg de hexadecano, 200 mg de dodecilsulfato sódico y 24 g de agua conjuntamente 1 hora a temperatura ambiente. La miniemulsión se obtuvo mediante sonorización con un Branson Sonifter® W-450 (120 s con un 90 % de amplitud en baño de hielo). Después se aumentó la temperatura de reacción a 60ºC y se añadió un catalizador. La reacción se concluyó después de 4 horas. Los resultados se reúnen en la tabla 1.

Tabla 1

Nº	Catalizador	Cantidad de catalizador [mg]	Tamaño de partícula [nm]	$M_w \times 10^3$	Indice de polidispersividad
1	--	--	175	3,75	1,8
2	DMDA	25	175	3,71	1,8
3	DMTDA	25	165	4,05	1,8
4	DBTDB	25	175	3,81	1,8
5	DBTDH	25	165	9,05	2,1
6	DBTL	25	170	7,28	2,1
7	DOTDL	25*	170	8,24	2,1
8	DMDA/DBTDL	25/25	160	7,19	2,2
* se añadió antes de la emulsión					

DMDA: dimetildodecilamina

DMTDA: diacetato de dimetilestaño

DBTDB: dibutirato de dimetilestaño

DBTDH: bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño

DBTL: dilaurato de dibutilestaño

DOTDL: dilaurato de dioctilestaño

Ejemplo 2

Se mezclaron a temperatura ambiente 18 g de poli-®THF 1000 (BASF Aktiengesellschaft), 0,5 g de hexadecano y 4 g de 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, y se combinaron con 50 g de agua completamente desionizada, a la que se habían añadido 6 g de Steinapol NLS® (Goldschmidt AG). La mezcla se sonorizó con un Branson Sonifter® W-450 90 s con un 100 % de amplitud y un 50 % de pulso en baño de hielo. A continuación se calentó a 70ºC y se agitó 2 h a esta temperatura. Se registró un espectro IR del producto, el resultado se representa en la figura 1 (gráfico "urea").

Se muestra una formación de urea acrecentada en comparación con el control de reacción catalizado (ejemplo 3).

Ejemplo 3

Se repitió el ensayo del ejemplo 2. Al alcanzar la temperatura de 70ºC se añadieron dos gotas de DBTL y se agitó 65 minutos.

Se registró un espectro IR del producto, el resultado se representa en la figura 1 (gráfico "uretano").

Se muestra una formación de poliuretano acrecentada en comparación con el control de reacción no catalizado (ejemplo 2).

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de dispersiones primarias acuosas, que contienen al menos un poliuretano hidrófobo, que es obtenible en miniemulsión mediante reacción de

a) al menos un poliisocianato, y

b) al menos un compuesto que contiene al menos un grupo reactivo con isocianato,

caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de al menos un catalizador.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque

(1) se obtiene una mezcla constituida por los monómeros (a) y (b), emulsionantes y/o coloides de protección y agua,

(2) se genera una emulsión,

(3) se calienta la emulsión bajo agitación, y

(4) se añade el catalizador a través de la fase acuosa,

o

(1) se obtiene una mezcla a partir de los monómeros (a) y (b), emulsionantes y/o coloides de protección,

(2) se genera una emulsión,

(3) se añade el catalizador a través de la fase acuosa, y

(4) se calienta la emulsión bajo agitación.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se selecciona el catalizador a partir de los grupos de aminas orgánicas, de compuestos metálicos ácidos de Lewis orgánicos y de sales metálicas y/0 mezclas de los citados grupos.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se emplea como catalizador aminas secundarias o terciarias alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se emplea como catalizador sales de estaño (II) o estaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se emplea carboxilatos de cesio como catalizador.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se emplea como catalizador dimetildodecilamina, diacetato de dimetilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, acetilacetonato de circonio, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionato de circonio y/o carboxilatos de cesio.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se emplea un catalizador hidrófobo.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se emplea un 0,001 a un 5 % en peso de catalizador, referido a la cantidad total de monómeros empleados.

10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la proporción de componente (a) respecto a componente (b) asciende a 1 : 1.

11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el componente (a) contiene diisocianatos.

12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se emplea como diisocianatos 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de hexametileno (HDI), así como bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI).

13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el componente (b) contiene dioles.

14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque, referido a la cantidad total de dioles (b), se emplea un 20 a un 100 % en moles de dioles (b1) con un peso molecular de 60 a 500 g/mol, y un 0 a un 80 % en moles de dioles (b2) con un peso molecular de 500 a 5000 g/mol.

15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el componente (b) contiene compuestos que comprenden grupos amino (b3).

16.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque se emplea un 0 a un 10 % en moles de compuestos que contienen grupos amino (b3), referido a los componentes (a) y (b).

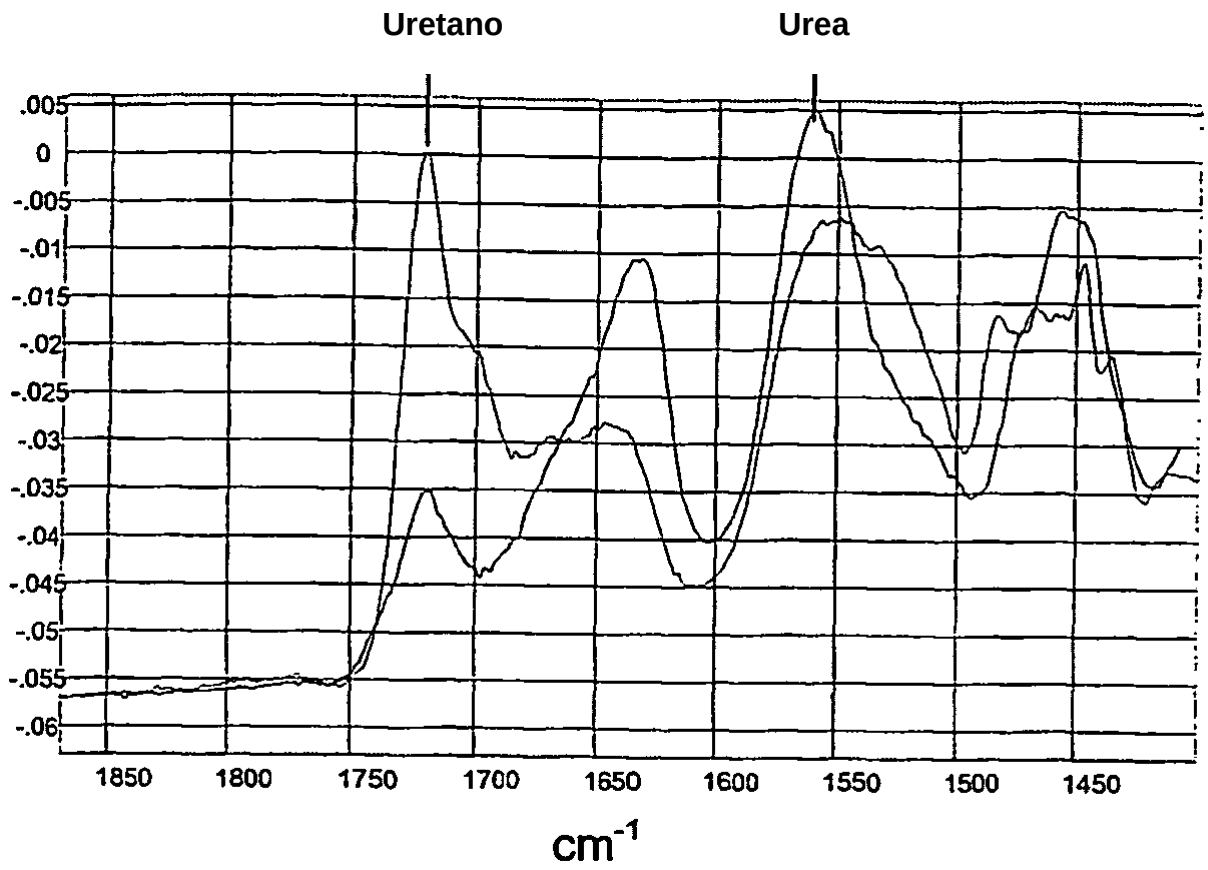
17.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque se obtiene miniemulsiones con un tamaño de gotita de monómero de 50 a 500 nm.

18.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque se obtiene miniemulsiones con un tamaño de gotita de monómero de 100 a 300 nm.

19.- Dispersiones primarias acuosas obtenibles según una de las reivindicaciones 1 a 18.

20.- Empleo de las dispersiones según la reivindicación 19 para la obtención de substancias de revestimiento, pegamentos, impregnaciones y masas para juntas.

Figura 1


Uretano
Urea
.005
0
-.005
-.01
-.015
-.02
-.025
-.03
-.035
-.04
-.045
-.05
-.055
-.06
1850
1800
1750
1700
1650
1600
1550
1500
1450
cm-1