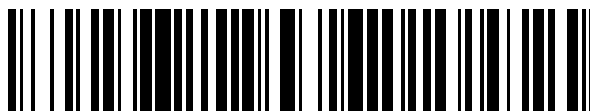


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 689**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10	(2006.01)	C08G 18/79	(2006.01)
C08G 18/12	(2006.01)	C09D 175/06	(2006.01)
C08G 18/08	(2006.01)	C09D 175/04	(2006.01)
C08G 18/28	(2006.01)		
C08G 18/42	(2006.01)		
C08G 18/44	(2006.01)		
C08G 18/48	(2006.01)		
C08G 18/66	(2006.01)		
C08G 18/70	(2006.01)		
C08G 18/78	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09731824 .0**
96 Fecha de presentación: **09.04.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2268691**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2011**

54 Título: **Disoluciones acuosas de poliuretano para sistemas de poliuretano**

30 Prioridad:

18.04.2008 EP 08007568

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

27.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

27.12.2012

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**BLUM, HARALD y
MELCHORS, MARTIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 393 689 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Disoluciones acuosas de poliuretano para sistemas de poliuretano

La presente invención se refiere a disoluciones acuosas de poliuretano de nuevo tipo que contienen en ellas poliuretanos solubles, a un procedimiento para su preparación así como al uso en sistemas de poliuretano.

5 Los aglutinantes acuosos basados en dispersiones de poliuretano son desde hace largo tiempo estado de la técnica conocido y están descritos en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4ª ed. volumen E 20, pág. 1659 (1987), J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp en "Advances in Urethane Science and Technology", K. C. Frish y D. Klempner, redactores, vol. 10, págs. 121-162 (1987) o D. Dietrich, K. Uhlig en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A 21, pág. 677 (1992).

10 Los aminoalcoholes son a este respecto componentes estructurales descritos a menudo. Así, el documento DE-A 4237965 describe dispersiones acuosas de poliuretano que se obtienen por reacción de di- o poliisocianatos, polioles hidrófobos que contienen dimerodiol y compuestos hidrofílicos. En los ejemplos se describen dispersiones con contenidos de materia sólida más bien bajos de 25 a 40% en peso, sin embargo la utilización esencial en la invención de dioles hidrófobos que contienen dimerodiol limita fuertemente la variabilidad de tales productos. Una reacción
15 dado el caso posible y descrita de los productos intermedios isocianatofuncionales antes de la dispersión con aminoalcoholes no es esencial en la invención, pues también pueden utilizarse trioles o también es posible una dispersión y reacción directa con agua.

El documento DE-A 4337961 describe lacas que contienen resina de poliuretano diluible con agua que pueden prepararse por reacción de poliisocianato, componentes hidrofílicos, dado el caso poliésteres o poliéteres y dado
20 el caso polioles de bajo peso molecular dando un prepolímero isocianatofuncional con un índice de ácido de 18 a 70 mg de KOH/g, en donde en otro paso se hace reaccionar una parte de los grupos isocianato con agentes de bloqueo, dado el caso se añade otro poliisocianato y a continuación se hace reaccionar con compuestos con al menos un grupo amino primario o secundario y al menos un grupo hidroxilo. De este modo se han obtenido en condiciones de horneado (en los ejemplos a 160°C) dispersiones autorreticulantes, es decir dispersiones en las que en una molécula están
25 contenidos tanto grupos hidroxilo como también grupos isocianato bloqueados, con contenidos en materia sólida relativamente bajos (37 a 42% en peso en los ejemplos), para lacas de secado al horno, en especial para aparejos de secado al horno en el lacado de automóviles. Debido a las bajas cantidades de los aminoalcoholes incorporados los contenidos de grupos urea, las funcionalidades referidas a los grupos hidroxilo y los contenidos de grupos hidroxilo son solo bajos.

30 El documento DE-A 10214028 describe poliuretanos para composiciones de aparejos diluibles con agua en el lacado de automóviles con un contenido de materia sólida mayor de 50% en peso, que en condiciones de secado al horno a partir de 140°C cumplen los requisitos relativos a resistencia al impacto de piedras y estabilidad al sobrehorneado. Se describe que tales contenidos elevados de materia sólida no pueden alcanzarse con poliuretanos dispersables en agua que contienen como agente de hidrofílicación ácido dimetilolpropiónico neutralizado. Los poliuretanos dispersables en
35 agua conforme a la invención con al menos dos grupos hidroxilo libres se obtienen por reacción de alcanolaminas con un compuesto de NCO dando un producto intermedio hidroxifuncional seguida por la adición de un anhídrido de ácido carboxílico cíclico a los grupos hidroxilo con formación de enlaces éster. Los grupos carboxilo o carboxilato precisos para la dispersión del poliuretano se incorporan por consiguiente en el polímero a través de un anhídrido de ácido. Este tipo de acidificación a través de anhídridos de ácido conduce a la incorporación del compuesto hidrofílicante a través de
40 enlaces hemiéster. Es sabido que tales estructuras son sensibles a la hidrólisis, por consiguiente tales dispersiones tienen solamente una estabilidad muy limitada. En los ejemplos se obtienen dispersiones de poliuretano con contenidos de materia sólida de 43 a 45% en peso. No pueden conseguirse altas funcionalidades o altos contenidos de grupos hidroxilo por este camino, pues una parte de los grupos hidroxilo se consume por la reacción con el anhídrido de ácido.

45 El documento DE-A 10147546 describe poliuretanos autorreticulantes disueltos orgánicamente obtenidos por reacción de poliésteres alifático-aromáticos especiales, poliisocianato parcialmente bloqueado y un compuesto con al menos 2 grupos reactivos frente a isocianato, como p.ej. un aminoalcohol, que en el uso como laca base deben presentar propiedades ventajosas y poseer buena compatibilidad CAB. Los poliuretanos están disueltos en cantidades relativamente grandes de disolventes orgánicos y por lo tanto ya no cumplen las exigencias actuales en lo relativo a la reducción de las emisiones.

50 El documento DE-A 19849207 describe composiciones de aglutinante diluibles con agua que contienen resinas

5 pastosas de poliuretano y polioléteres para la formulación de pastas de pigmentos para la incorporación en agentes de recubrimiento acuosos. Las resinas pastosas de poliuretano diluibles con agua descritas son productos de reacción de polioliol, componente de hidrofiliación, poliisocianato e hidroxiamina y contienen además de esto un componente polioléter adicional. Son monoaminas hidroxifuncionales adecuadas tanto aminas con grupos amino primarios como también con secundarios. A partir de estas, conforme a la publicación se obtienen dispersiones de poliuretano que contienen preferiblemente disolventes orgánicos con contenidos de materia sólida de hasta 50, preferiblemente de hasta 42% en peso. Las dispersiones de poliuretano preparadas en los ejemplos presentan contenidos de materia sólida de 30 a 35% en peso así como contenidos de NMP de aprox. 6% en peso. Por consiguiente estos productos ya no satisfacen la moderna exigencia relativa al contenido de disolventes y elevado contenido de materia sólida, además la utilización forzosa de polioléteres limita las posibilidades de uso a aplicaciones en las que son de importancia secundaria la solidez a la luz y la estabilidad a la intemperie.

10 Aunque el estado de la técnica en dispersiones acuosas de poliuretano es muy extenso, existe tanto antes como ahora una gran necesidad de productos acuosos mejorados. En especial se requieren de bajas a ninguna emisión, elevados contenidos de materia sólida, elevada seguridad de procesamiento y resistencia frente a influencias exteriores, por ejemplo en lo relativo a valores fluctuantes de la humedad del aire o bajas temperaturas de almacenamiento, posibilidad de conseguir elevados espesores de capa sin defectos, estabilidad frente a la hidrólisis, excelentes propiedades mecánicas de película y además de esto frecuentemente también elevadas densidades de reticulación o elevadas funcionalidades.

15 Básicamente es problemático en sistemas dispersos como los del tipo anteriormente mencionado que para la formación de la película propiamente dicha deba tener lugar la coalescencia y filmogénesis de las partículas poliméricas dispersas de modo que se obtenga una película homogénea ópticamente impecable. Debido a la complejidad del proceso esto es claramente más difícil y propenso a fallos que en sistemas en los que el polímero formador de película está presente en estado disuelto.

20 En contraposición a las disoluciones de poliuretanos en disolventes orgánicos, las disoluciones de poliuretanos en agua, hasta ahora no conocidas, son cualitativamente muy valiosas.

25 Ha sido objetivo de la presente invención por consiguiente proporcionar disoluciones acuosas de poliuretanos o poliuretano-poliureas que puedan presentar contenidos de materia sólida superiores al 50%, que cumplan las exigencias anteriormente indicadas y que sean adecuadas para recubrimientos ópticamente impecables con perfil de propiedades ventajoso.

30 Se ha encontrado ahora que se obtienen disoluciones acuosas de poliuretanos o poliuretano-poliureas con las propiedades exigidas, justamente cuando para la síntesis de los poliuretanos o poliuretano-poliureas se utilizan poliisocianatos de elevada funcionalidad así como aminoalcoholes con grupo amino primario y/o secundario y al menos un grupo hidroxilo, ascendiendo la proporción de aminoalcoholes en ella que presentan un grupo amino secundario a al menos el 60% en peso.

35 Es por consiguiente objeto de la invención un procedimiento para la preparación de disoluciones acuosas de poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea con contenidos de grupos hidroxilo de 2 a 10% en peso y contenidos de grupos urea (calculados como -NH-CO-NH) que proceden de aminoalcoholes con un grupo amino primario o secundario y al menos un grupo hidroxilo de 3 a 20% en peso, referidos respectivamente al poliuretano hidroxifuncional que contiene grupos urea, en el que en primer lugar se preparan prepolímeros NCO-funcionales mediante una reacción en una o dos etapas de

a) al menos un agente de hidrofiliación hidroxil- y/o aminofuncional con al menos un grupo ácido o la sal de un grupo ácido o al menos un grupo amino terciario o la sal de un grupo amino terciario,

b) al menos un polioliol

c) al menos un poliisocianato

45 d) dado el caso otros compuestos hidroxil- y/o aminofuncionales distintos de los compuestos de los componentes a), b) y e)

y estos entonces se hacen reaccionar

e) con un componente aminoalcohol de aminoalcoholes con un grupo amino primario o secundario y al menos un grupo hidroxilo, ascendiendo la proporción de aminoalcoholes con un grupo amino secundario referida a la cantidad total del componente e) a al menos 60% en peso

y los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea así obtenidos

- 5 f) se disuelven en agua, haciéndose reaccionar antes de o durante el proceso de disolución en agua los grupos ácido o amino terciario de los agentes de hidrofiliación a) con un agente de neutralización.

Las disoluciones acuosas de poliuretano conforme a la invención presentan contenidos de materia sólida de 55 a 75% en peso.

- 10 Son otro objeto de la invención las disoluciones acuosas de poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea que puedan obtenerse así.

Además son un objeto de la invención poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea solubles en agua con contenidos de grupos hidroxilo de 2 a 10% en peso y contenidos de grupos urea (calculados como -NH-CO-NH) que proceden de aminoalcoholes con un grupo amino primario o secundario y al menos un grupo hidroxilo, de 3 a 20% en peso, referidos respectivamente al poliuretano hidroxifuncional que contiene grupos urea, que pueden obtenerse por preparación de prepolímeros NCO-funcionales por reacción de

- 15 a) al menos un agente de hidrofiliación hidroxil- y/o aminofuncional con al menos un grupo ácido o la sal de un grupo ácido o al menos un grupo amino terciario o la sal de un grupo amino terciario,

b) al menos un poliol

c) al menos un poliisocianato

- 20 d) dado el caso otros compuestos hidroxil- y/o aminofuncionales distintos de los compuestos de los componentes a), b) y e)

y reacción de estos

- 25 e) con un componente aminoalcohol de aminoalcoholes con un grupo amino primario o secundario y al menos un grupo hidroxilo, ascendiendo la proporción de aminoalcoholes con un grupo amino secundario referida a la cantidad total del componente e) a al menos 60% en peso,

pudiendo estar presentes los grupos ácido o los grupos amino terciarios en el poliuretano hidroxifuncional que contiene grupos urea procedentes de los compuestos del componente a) en su forma de sal por neutralización total o parcial.

- 30 Además son un objeto de la invención sistemas de poliuretano así como su uso como agentes de recubrimiento, encolantes, tintas, tintas de impresión así como sellantes.

Los agentes de hidrofiliación utilizados en a) pueden contener como grupo ácido para la hidrofiliación aniónica grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico y/o sus correspondientes aniones de ácido. Para la hidrofiliación catiónica los compuestos del componente a) pueden contener grupos amino terciarios o los correspondientes correspondientes grupos amino cuaternario protonados.

- 35 Los compuestos del componente a) se utilizan en el procedimiento conforme a la invención típicamente en cantidades de 0,5 a 10% en peso, preferiblemente de 1 a 8% en peso y con especial preferencia de 2 a 7% en peso, referidas a los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea.

40 Son agentes de hidrofiliación a) adecuados ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos así como ácidos mono- y dihidroxifosfónicos o ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales, como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilolpentanoico, ácido dihidroxisuccínico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiaminopropil- o -butil sulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilediaminoetilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, ácido 6-aminobenzoico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido

- aminoacético, un producto de adición de IPDA, hexametilendiamina u otras diaminas y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1) y sus sales alcalinas y/o de amonio; el aducto de bisulfito sódico a buteno-2-diol-1,4, polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, p.ej. descrito en el documento DE-A 2 446 440 (páginas 5-9, fórmula I-III) o las sales de los agentes de hidrofiliación descritos, así como mezclas de los agentes de hidrofiliación indicados y dado el caso también otros agentes de hidrofiliación.
- 5 Son agentes de hidrofiliación a) adecuados igualmente agentes de hidrofiliación catiónicos como aminas terciarias mono-, di- o trihidroxifuncionales o aminas terciarias mono-, di- o triaminofuncionales y sus sales como N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, N-metildiisopropanolamina, triisopropanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, dimetilisopropanolamina o las sales de los agentes de hidrofiliación catiónicos descritos.
- 10 Preferiblemente en a) se utilizan agentes de hidrofiliación del tipo anteriormente indicado con grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico o los correspondientes aniones de ácido.
- Son agentes de hidrofiliación especialmente preferidos el ácido 2-(2-amino-etilamino)etanosulfónico, el producto de adición de IPDA y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1), ácido dimetilolpropiónico y ácido hidroxipiválico.
- 15 Son polioles b) adecuados los compuestos hidroxifuncionales conocidos de por sí en la química de los poliuretanos, como
- b1) poliésteres,
 - b2) compuestos de bajo peso molecular con pesos moleculares de 62 a 500 g/mol,
 - b3) policarbonatos
- 20 b4) poliéteres C2 y/o poliéteres C3,
- b5) poliéteres C4
- como también epóxidos hidroxifuncionales, poliolefinas, polimerizados, aceite de ricino, aceites de ricino modificados en lo relativo a la funcionalidad y/o al número de los dobles enlaces, resinas de hidrocarburos, productos de condensación de formaldehído y mezclas de los compuestos anteriormente indicados.
- 25 Respecto a los pesos moleculares de b1), b3), b4) y b5) no hay ninguna limitación, habitualmente los pesos moleculares ascienden a 500 a 20000 g/mol, preferiblemente a 500 a 12000 g/mol.
- Los polioles b1) a b5) pueden utilizarse solos o en mezclas discretionales entre sí pero también dado el caso en mezclas con otros polioles como parte de b).
- Los poliésteres b1) presentan típicamente una funcionalidad media de 1 a 4, preferiblemente de 1,8 a 3, y con especial preferencia de 2. A este respecto pueden utilizarse también mezclas de distintos poliésteres y también mezclas de poliésteres con distintas funcionalidades. Los pesos moleculares de los poliésteres b1) se encuentran con especial preferencia en el intervalo de 700 a 5000 g/mol.
- Pueden prepararse poliésteres b1) adecuados por procedimientos conocidos de por sí con disociación de agua a temperaturas de 100 a 260°C, dado el caso con cointerización de catalizadores de esterificación habituales como
- 35 ácido para-toluenosulfónico, dilaurato de dibutilestano, HCl, cloruro de estaño-II, etc., preferiblemente conforme al principio de la condensación en masa fundida o azeotrópica, dado el caso con aplicación de vacío o utilizando un gas de arrastre, de ácidos mono-, di-, tri- y/o tetracarboxílicos o sus anhídridos, alcoholes mono-, di-, tri- y/o tetrafuncionales y dado el caso lactonas. En el caso de una esterificación azeotrópica, el agente de arrastre, habitualmente isooctano, xileno, tolueno o ciclohexano, una vez finalizada la reacción se elimina por destilación a
- 40 vacío. Un procedimiento de preparación preferido para los poliésteres b1) es una condensación en masa fundida a vacío.
- Ácidos adecuados como unidades estructurales de poliéster pueden ser anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido adipico, ácido sebáico, ácido subérico, ácido succínico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, ácido
- 45 ciclohexanodicarboxílico, anhídrido de ácido trimelítico, ácidos grasos C8-C22 como ácido 2-etilhexanoico, ácido

esteárico, ácido oleico, ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de cacahuete, otros ácidos grasos insaturados, ácidos grasos hidrogenados, ácido benzoico, ácido ciclohexanocarboxílico, y mezclas de los ácidos indicados y dado el caso también otros.

5 Son alcoholes adecuados como unidades estructurales de poliéster p.ej. 1,2-etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodiol, butenodiol, butinodiol, bisfenoles hidrogenados, trimetilpentanodiol, 1,8-octanodiol y/o triciclododecanodimetanol, trimetilolpropano, trimetilolpropano etoxilado, trimetilolpropano propoxilado, glicerina propoxilada, glicerina etoxilada, glicerina, pentaeritrita, aceite de ricino, alcoholes monofuncionales como p.ej. ciclohexanol, 2-etilhexanol, poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno, copolímeros mixtos o de bloques de poli(óxido de etileno/óxido de propileno) y mezclas de estos y otros alcoholes.

Una materia prima de poliéster adecuada es también la caprolactona, que puede utilizarse parcialmente o también como componente principal para la preparación de los poliésteres b1).

15 Son materias primas de poliéster preferidas ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido glutárico, ácido graso de aceite de soja, ácido benzoico,, ácido 2-etilhexanoico, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,2-propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, pentaeritrita, aceite de ricino, glicerina y sus mezclas.

20 Son especialmente preferidos poliésteres basados en ácidos dicarboxílicos que son en al menos 60% en peso, con especial preferencia en 100% en peso, de naturaleza aromática, en especial anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico.

25 Son polioles de bajo peso molecular b2) adecuados p.ej. dioles o trioles alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos de cadena corta, es decir, que contienen de 2 a 20 átomos de carbono. Son ejemplos de dioles etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, dietilolactanos isómeros de posición, 1,3-butilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), éster 2,2-dimetil-3-hidroxi-propílico de ácido 2,2-dimetil-3-hidroxi-propiónico, trimetiloletano, trimetilolpropano o glicerina.

30 Son polioles de bajo peso molecular b2) preferidos dietilenglicol, etilenglicol, butanodiol, dipropilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, trimetilpentanodiol, ciclohexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, trimetilolpropano y glicerina.

35 Son polioles b3) adecuados policarbonatos terminados en hidroxilo que son accesibles por reacción de dioles o también de dioles modificados como lactonas o también de bifenoles, como p.ej. bisfenol A, con fosgeno o diésteres de ácido carbónico como carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo. A modo de ejemplo se mencionan los carbonatos polímeros del 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, TCD-diol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, dimerodiol, dodecanodiol, trietilenglicol, poli-THF 650 o sus mezclas, así como los carbonatos de productos de reacción de los dioles indicados con ϵ -caprolactona en la relación molar de 1,0 a 0,1.

Son preferidos policarbonatodiolos indicados anteriormente de un peso molecular numérico medio de 600 a 3000 g/mol y carbonatos de productos de reacción del 1,6-hexanodiol con ϵ -caprolactona en la relación molar de 1 a 0,33.

40 Son poliésteres C2 y/o C3 adecuados como poliol b4) productos de reacción oligómeros o polímeros de óxido de etileno y/o en forma de homopolímeros, copolímeros o también (co)polímeros de bloque.

Los pesos moleculares numéricos medios se encuentran preferiblemente en el intervalo de 500 a 6000 g/mol. La funcionalidad de los poliésteres asciende habitualmente a 1 a 4, preferiblemente a 2 a 3 y con especial preferencia a 2.

45 Como moléculas iniciadoras o mezcla de moléculas iniciadoras se consideran los alcoholes, aminoalcoholes y aminas del estado de la técnica, como los descritos en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, volumen 19, 4ª edición, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1980, pág. 31 y sigs.

Son poliéteres C4 adecuados como poliol b5) productos de reacción oligómeros o polímeros de tetrahidrofurano en forma de homopolímeros, dado el caso también de copolímeros o (co)polímeros de bloque con otros monómeros.

Los pesos moleculares numéricos medios se encuentran preferiblemente en el intervalo de 800 a 4000 g/mol. La funcionalidad de los poliéteres asciende habitualmente a 1 a 4, preferiblemente a 2 a 3 y con especial preferencia a 2.

Como moléculas iniciadoras o mezcla de moléculas iniciadoras se consideran p.ej. los alcoholes, aminoalcoholes y aminas del estado de la técnica conocidos, como p.ej. los descritos en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, volumen 19, 4ª edición, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1980, pág. 31 y sigs.

Como poliéteres b4) o b5) son preferidos poliéteres difuncionales basados en óxido de propileno y/o tetrahidrofurano con pesos moleculares numéricos medios de 1000 a 2000 g/mol.

Como otros polioles pueden utilizarse poliamidalcoholes terminados en hidroxilo, poliolefinas terminadas en hidroxilo basadas en etileno, propileno, isopreno y/o butadieno y poliacrilatodíoles terminados en hidroxilo, p.ej. Tegomer® BD 1000 (Tego GmbH, Essen, DE).

Es también especialmente preferida la utilización de una mezcla de un poliol b2) de un bajo peso molecular definido y uno o dos polioles oligómeros o polímeros basados en poliéster, policarbonato y/o poliéter C3 o C4.

Los compuestos del componente b) se utilizan en el procedimiento conforme a la invención típicamente en cantidades de 3 a 75% en peso, preferiblemente de 8 a 69% en peso y con especial preferencia de 10 a 60% en peso, referidas a los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea.

Son componentes c) adecuados compuestos orgánicos discretos que presenten al menos dos grupos isocianato libres por molécula.

Son adecuados diisocianatos de la fórmula general $X(NCO)_2$, en la que X representa un resto de hidrocarburo alifático divalente de 4 a 12 átomos de carbono, un resto de hidrocarburo cicloalifático divalente de 6 a 15 átomos de carbono, un resto de hidrocarburo aromático divalente de 6 a 15 átomos de carbono o un resto de hidrocarburo aralifático divalente de 7 a 15 átomos de carbono.

Son ejemplos de tales diisocianatos tetrametilendiisocianato, metilpentametildiisocianato, hexametildiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 4,4'-diisocianatodiclohexilpropano-(2,2), 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,2'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano, p-xililendiisocianato, p-isopropilendiisocianato, así como mezclas constituidas por estos compuestos.

Es igualmente posible la utilización de triisocianatos monómeros como 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (nonanotriisocianato).

Además de los isocianatos monómeros anteriormente indicados son también adecuados los productos secuenciales de mayor peso molecular conocidos de estos isocianatos monómeros con estructura uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, carbodiimida, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona, como los que pueden obtenerse de modo conocido por sí por modificación de diisocianatos sencillos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos.

Preferiblemente los poliisocianatos utilizados en c) se basan en hexametildiisocianato, isofofondiisocianato, 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano, 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno.

Con especial preferencia en c) se utiliza un componente de poliisocianato que contenga al menos un poliisocianato con en promedio más de 2 grupos isocianato y que además puede contener diisocianatos monómeros.

Preferiblemente estos componentes de poliisocianato c) son aquellos que están constituidos por

c1) 0 a 95% en peso de al menos un isocianato difuncional del grupo de hexametildiisocianato, isofofondiisocianato, 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1-metil-2,6-

diisocianatociclohexano, 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno y

c2) 5 a 100% en peso de al menos un poliisocianato con en promedio más de 2 grupos isocianato con unidades estructurales uretdiona, biuret, isocianurato, alofanato, carbodiimida, iminooxadiazindiona, oxadiazintriona, uretano y/o urea.

5 Con especial preferencia el componente de poliisocianato utilizado en c) está constituido por

c1) 27 a 73% en peso de al menos un isocianato difuncional seleccionado del grupo de hexametildiisocianato, isoforondiisocianato, 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno y 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano y

10 c2) 73 a 27% en peso de al menos un poliisocianato basado en hexametildiisocianato con en promedio más de 2 grupos isocianato con unidades estructurales uretdiona, biuret, isocianurato, alofanato, carbodiimida, iminooxadiazindiona, oxadiazintriona, uretano y/o urea.

Los compuestos del componente c) se utilizan en el procedimiento conforme a la invención típicamente en cantidades de 19 a 70% en peso, preferiblemente de 22 a 65% en peso y con especial preferencia de 24 a 60% en peso, referidas a los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea.

15 Pueden ser compuestos del componente d) adecuados que dado el caso se coulilicen: otros componentes hidrófilos como poliéteres mono- o dihidroxifuncionales como poliéteres de óxido de etileno mono- o dihidroxifuncionales, copoliéteres de óxido de propileno/óxido de etileno mono- o dihidroxifuncionales o poliéteres de bloque de óxido de propileno/óxido de etileno mono- o dihidroxifuncionales de peso molecular en el intervalo de 200 a 3000 g/mol, compuestos de hidrazida como hidrazina o hidrazida del ácido adípico, diaminas como etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isoforondiamina, 1,3-, 1,4-fenilendiamina, 4,4'-difenilmetanodiamina, 4,4'-dieciclohexilmetanodiamina, poli(óxidos de etileno) o poli(óxidos de propileno) que pueden obtenerse bajo los nombre Jeffamin[®], serie D (firma Huntsman Corp. Europe, Bélgica) y también triaminas como dietilentriamina, monoaminas como butilamina, etilamina y aminas Jeffamin[®] serie E (Huntsman Corp. Europe, Bélgica), poli(óxidos de etileno) y poli(óxidos de propileno) aminofuncionales, igualmente adecuados, pero menos preferidos son alcoholes monofuncionales como etanol, propanol, isopropanol, butanol, sec-butanol, terc-butanol, pentanol, hexanol, octanol, butilglicol, butildiglicol, metilglicol, metildiglicol, etilglicol, etildiglicol, metoxiglicol, metoxidiglicol, metoxitriglicol, metoxipropanol, ciclohexanol, 2-etil-hexanol, igualmente adecuados pueden ser alcoholes C9-C22, que dado el caso también pueden contener dobles enlaces, como alcohol estearílico, alcohol oleílico, alcohol vinílico, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo; tioles y otros compuestos reactivos con NCO y mezclas de los componentes d) indicados a modo de ejemplo y también otros compuestos.

En caso de que se utilice componente d) son entonces preferidos los compuestos hidrófilos basados en poliéter anteriormente indicados a modo de ejemplo.

35 Los compuestos del componente d) se utilizan en cantidades de típicamente 0 a 25% en peso, preferiblemente 0 a 10% en peso, con especial preferencia 0 a 35% en peso, referidas a los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea.

40 Son compuestos del componente e) básicamente adecuados aminoalcoholes con exclusivamente un grupo amino primario o exclusivamente un grupo amino secundario y al menos un grupo hidroxilo, como dietanolamina, N-metiletanolamina, N-etiletanolamina, N-propiletanolamina, diisopropanolamina, N-metilisopropanolamina, N-etilisopropanolamina, N-propilisopropanolamina, N-hidroxietilaminociclohexano, N-hidroxietilaminobenceno, productos de reacción de monoepóxidos como p.ej. Cardura[®] E10 [glicidiléster del ácido versático, Hexion] con monoaminas primarias o secundarias como amoniaco, etilamina, propilamina, butilamina, hexilamina, ciclohexilamina o aminoalcoholes con grupos amino primarios como etanolamina, isopropanolamina, propanolamina, productos de reacción de compuestos insaturados como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, matacrlato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo o metacrilato de hidroxibutilo en el sentido de una adición de Michael con aminas primarias o secundarias o con aminoalcoholes con grupos amino primarios como amoniaco, etilamina, propilamina, butilamina, hexilamina, ciclohexilamina, etanolamina, isopropanolamina, propanolamina, estando constituido el componente e) en al menos 60% en peso por aminoalcoholes con grupos amino secundarios.

Preferiblemente en el componente e) se utiliza al menos 80% en peso de aminoalcoholes con un grupo amino secundario y de 1 a 3 grupos hidroxilo.

Con especial preferencia en el componente e) se utilizan exclusivamente, es decir en el 100% en peso, aminoalcoholes con exclusivamente un grupo amino secundario y 1 ó 2 grupos hidroxilo, como dietanolamina, N-metiletanolamina, N-etiletanolamina, diisopropanolamina, N-metilisopropanolamina, N-etilisopropanolamina.

Los compuestos del componente e) se utilizan típicamente en cantidades de 0,7 a 1,2, preferiblemente de 0,93 a 1,03 y con especial preferencia en cantidades de 0,96 a 1,0 equivalentes de grupos amino de los compuestos del componente e) por equivalente de grupos isocianato del prepolímero obtenido por reacción de los componentes a), b), c) y dado el caso d), para obtener una reacción en lo posible selectiva de los grupos amino con los grupos isocianato con formación de estructuras de urea.

La reacción esencial en la invención del producto intermedio NCO-funcional a partir de los componentes a), b), c) y dado el caso d) con el componente de hidroxiamina e) conduce a la formación de estructuras de urea.

Para la preparación de los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea o sus disoluciones conforme a la invención se hacen reaccionar los componentes a), b), c) y dado el caso d) en una síntesis de una y dado el caso también varias etapas, dado el caso utilizando también catalizador(es) para obtener un producto intermedio isocianatofuncional, seguida de la reacción con el componente e) hasta que se alcance el contenido de isocianato deseado, por regla general < 0,5, preferiblemente < 0,1% en peso. En el caso de las disoluciones se realiza a continuación la disolución de los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea en o con agua, añadiéndose una cantidad suficiente de agentes de neutralización adecuados en cualquier momento discrecional antes o paralelamente a la disolución, y eliminándose de nuevo por destilación total o parcialmente disolventes dado el caso utilizados.

El producto intermedio isocianatofuncional se prepara bien en substancia a 20 a 170°C o en disolución orgánica a temperaturas de 20 a 200, preferiblemente de 40 a 90°C, mediante reacción en una o varias etapas de los componentes a), b), c) y dado el caso d) hasta que se alcance aproximadamente o se sobrepase por debajo el contenido de isocianato teórico o deseado de isocianato, seguida de la reacción de este producto intermedio isocianatofuncional con el componente e), preferiblemente de modo que el componente e) se disponga dado el caso diluido con un disolvente a 0 a 50°C y el producto intermedio isocianatofuncional disuelto se dosifique de modo que la reacción exotérmica permanezca controlable en todo momento. La cantidad e componente e) se dimensiona a este respecto de modo que se utilice por cada grupo isocianato libre del producto intermedio un grupo amino de un aminoalcohol. La reacción se lleva a cabo hasta que el contenido de isocianato del producto de reacción haya alcanzado el valor deseado, por regla general < 0,5% en peso, preferiblemente < 0,1% en peso, con especial preferencia 0% en peso.

Los agentes de neutralización necesarios para la transformación de los grupos ácido de los compuestos del componente a) pueden utilizarse ya en la preparación del producto intermedio isocianatofuncional si los agentes de neutralización no presentan ningún grupo isocianatofuncional. Son básicamente adecuados para ello todas las aminas que no contienen ningún grupo amino primario o secundario ni ningún grupo hidroxilo, como trietilamina, N-metilmorfolina, dimetilciclohexilamina, etildiisopropilamina, dimetilisopropilamina, o como mezclas de estas y también otras aminas correspondientes.

A este respecto debe prestarse atención a que cantidades elevadas de tales agentes de neutralización durante la reacción pueden conducir a reacciones secundarias no deseadas, como una trimerización excesiva de los compuestos del componente c). Preferiblemente los agentes de neutralización indicados a modo de ejemplo se añaden por consiguiente solamente después de la preparación del producto intermedio isocianatofuncional.

Es especialmente preferida la adición del agente de neutralización después de la reacción del producto intermedio isocianatofuncional con el componente de aminoalcohol e), bien antes de la disolución con/en agua o bien paralelamente a ella, p.ej. usando una mezcla de agua/agente de neutralización para el paso de la disolución.

Aquí pueden utilizarse además de las aminas ya indicadas también otras bases, que p.ej. contengan grupos amino y/o hidroxilo libres, como p.ej. amoniaco, 2-aminoetanol, aminopropanoles, 3-amino-1,2-propanodiol, aminobutanoles, 1,3-diamino-2-propanol, bis-(2-hidroxipropil)-amina, trietanolamina, N-metil-dietanolamina, N-metildiisopropanolamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, dimetilisopropanolamina, morfolina, 2-aminometil-2-

metilpropanol y también hidróxido de sodio, hidróxido de litio, hidróxido de bario, hidróxido de potasio y también mezclas de los agentes de neutralización indicados y dado el caso también otros.

5 Son agentes de neutralización preferidos amoniaco, trietilamina, dimetiletanolamina, metildietanolamina, trietanolamina, 2-aminometil-2-metilpropanol, dimetilciclohexilamina, etildiisopropilamina, hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y sus mezclas.

10 En total se añade el agente de neutralización suficiente para obtener una disolución acuosa de ópticamente transparente a ligeramente opaca. Habitualmente el grado de neutralización referido a grupos ácido incorporados se encuentra en al menos 25% en moles, preferiblemente en al menos 50% en moles, y como máximo en 150% en moles. A un grado de neutralización superior a 100% en moles se encuentra presente entonces además de 100% de grupos salinos iónicos también adicionalmente agente de neutralización libre. Es especialmente preferido un grado de neutralización de 50 a 100% en moles.

Pueden utilizarse también mezclas o combinaciones de distintos agentes de neutralización.

15 En el caso de disoluciones acuosas de poliuretanos catiónicas los grupos amino terciarios incorporados se transforman con ácido en las correspondientes sales. Básicamente son adecuados para ello todos los ácidos, siendo preferidos ácido fosfórico, ácido láctico y ácido acético.

20 Son catalizadores adecuados para la preparación de los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea esenciales en la invención p.ej. los catalizadores conocidos en la química de los isocianatos, como aminas terciarias, compuestos de estaño, cinc, titanio, zirconio, molibdeno o bismuto, en especial trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, dioctato de estaño o dilaurato de dibutilestaño. Los catalizadores pueden utilizarse en cantidades de 0 a 2% en peso, preferiblemente de 0 a 0,5% en peso, referidas a la cantidad total de todos los compuestos utilizados para la preparación del poliuretano.

25 La disolución de los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea en agua se realiza o bien mediante adición de agua dado el caso calentada con agitación al poliuretano dado el caso disuelto en disolvente orgánico, o bien mediante transferencia del poliuretano que dado el caso contiene disolvente orgánico con agitación a una mezcla inicial acuosa.

30 Son disolventes adecuados p.ej. acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, butilglicol, butildiglicol, etilenglicoldimetiléter, etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, metoxipropanol, acetato de metoxipropilo y mezclas de los disolventes indicados y también otros. Parcialmente también pueden utilizarse disolventes hidrófobos, como hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, como nafta disolvente, tolueno, entre otros. Preferiblemente se utiliza acetona como disolvente.

Las disoluciones acuosas de poliuretano conforme a la invención contienen típicamente menos de 20% en peso, preferiblemente menos de 5% en peso, de disolventes, dispersantes o diluyentes orgánicos. Son especialmente preferidas disoluciones acuosas prácticamente exentas de disolventes, en general estas contienen entonces menos de 1% en peso de disolvente.

35 Los disolventes orgánicos utilizados para la preparación, en especial la preferida acetona, frecuentemente no son capaces de disolver los poliuretanos conforme a la invención. Por regla general como producto intermedio se obtiene una dispersión no acuosa del poliuretano conforme a la invención en el medio orgánico, especialmente en acetona. Esto tiene la ventaja de que la viscosidad antes del paso de la dispersión es baja y la dispersión se simplifica.

40 La preparación de las disoluciones acuosas de poliuretano conforme a la invención a través de una dispersión no acuosa, orgánica, preferiblemente en acetona, como etapa intermedia es un proceso de preparación preferido para los poliuretanos acuosos o sus disoluciones conforme a la invención.

45 Después de la disolución en/con agua el disolvente dado el caso presente se elimina por destilación parcialmente, preferiblemente totalmente, p.ej. aplicando un ligero vacío o por insuflado con una corriente de nitrógeno. A este respecto es también posible eliminar en la destilación conjuntamente agua en exceso y aumentar más el contenido de materia sólida de las disoluciones.

Antes, durante o después del paso de la disolución f) pueden añadirse dado el caso aditivos, coadyuvantes,

disolventes o una vez más agentes de neutralización, como sustancias tensioactivas, emulsionantes, estabilizadores, agentes antideposición, estabilizadores frente a UV, catalizadores para la reacción de reticulación, fotoiniciadores, iniciadores, antiespumantes, antioxidantes, agentes de impedimento de piel, agentes de nivelación, espesantes y/o bactericidas.

- 5 Se obtienen así disoluciones acuosas de poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos uretano ópticamente transparentes, dado el caso también ligeramente opacas, con elevados contenidos de materia sólida, de pequeñas a nulas proporciones de disolventes orgánicos, sobresaliente estabilidad frente a la hidrólisis, también con almacenamiento prolongado, comportamiento de dilución y procesamiento como polímeros disueltos orgánicamente, que son sobresalientemente adecuadas para múltiples posibilidades de aplicación. Debido al
- 10 elevado contenido de materia sólida y del carácter de la disolución es p.ej. posible obtener en un paso de trabajo películas con espesores de capa especialmente altos, sin defectos, lisas y bien niveladas en lacas y adhesivos, pues en contraposición al uso de dispersiones no es necesaria ninguna coalescencia de las partículas de la dispersión y el contenido de materia sólida es habitualmente mayor que en las dispersiones.

- 15 Las disoluciones acuosas de poliuretano conforme a la invención presentan contenidos de materia sólida de 55 a 75% en peso.

Los poliuretanos o poliuretano-poliureas hidroxifuncionales que contienen grupos urea o sus disoluciones conforme a la invención presentan pesos moleculares del poliuretano determinados por cálculo conforme a la siguiente fórmula de 750 a 30000 g/mol, preferiblemente de 850 a 7500 g/mol y con especial preferencia de 1000 a 3000 g/mol.

- 20 El peso molecular se puede determinar por cálculo conforma a la fórmula:

PM = Formula masa / (mol de isocianatos c) + mol agentes de hidrofiliación a) + mol de polioles b) + mol de aminoalcoholes d) + mol de otros compuestos e)) – equivalentes de grupos isocianato = g/mol

- 25 Preferiblemente los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea o sus disoluciones conforme a la invención presentan contenidos de grupos hidroxilo de 2,5 a 9% en peso, con especial preferencia de 3 a 7,5% en peso, referidos al contenido de materia sólida de la disolución, pudiendo los grupos OH ser de naturaleza primaria y/o secundaria. Preferiblemente son grupos hidroxilo primarios.

El índice de ácido de los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea o sus disoluciones conforme a la invención asciende preferiblemente a 2 a 45 mg de KOH/g, preferiblemente a 4 a 28 mg de KOH/g y con especial preferencia a 6 a 17 mg de KOH/g, referido al poliuretano.

- 30 Los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea o sus disoluciones conforme a la invención contienen contenidos de grupos urea producidos a través del grupo amino del componente e) de 3 a 20% en peso, preferiblemente de 5 a 17% en peso y con muy especial preferencia de 8 a 14% en peso, referidos a los poliuretanos, pudiéndose introducir en las disoluciones de los poliuretanos o en los propios poliuretanos otros grupos urea, p.ej. utilizando componentes de poliisocianato c) que contengan grupos urea y/o utilizando aminas como componente d) y/o utilizando agentes de hidrofiliación a) aminofuncionales.
- 35

En el caso de las disoluciones acuosas de poliuretano conforme a la invención se trata de disoluciones acuosas con un tamaño de partícula medio de < 200 nm, preferiblemente de disoluciones transparentes u opacas con un tamaño de partícula medio de < 50 nm, y con especial preferencia de disoluciones ópticamente transparentes para las que por regla general ya no se pueden determinar los tamaños de partícula.

- 40 Los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea o sus propias disoluciones conforme a la invención pueden utilizarse solos o en combinación con otras disoluciones y/o dispersiones acuosas, dado el caso con adición de reticulantes que reaccionan con grupos OH al sistema de poliuretano.

Son otro objeto de la invención además sistemas de poliuretano que contienen como componente A) los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea o sus disoluciones acuosas conforme a la invención.

- 45 Como componente B) los sistemas de poliuretano conforme a la invención pueden contener poliisocianatos B) que dado el caso estén modificados hidrófilamente.

Tales poliisocianatos modificados hidrófilamente dispersables en agua o solubles en agua pueden obtenerse por reacción de

B1) al menos un poliisocianato con grupos isocianato unidos alifáticamente, cicloalifáticamente, aralifáticamente y/o aromáticamente,

5 B2) al menos un compuesto hidrofílicante iónico o potencialmente iónico y/o no iónico,

B3) dado el caso uno o varios alcoholes polihidroxílicos y/o polioles y/o aminoalcoholes y/o poliaminas con 1 a 4 grupos hidroxilo de peso molecular en el intervalo de 62 a 2500 g/mol.

Para la utilización en B) los poliisocianatos B) dado el caso modificados hidrófilamente adecuados pueden contener dado el caso estabilizadores, emulsionantes y otros coadyuvantes así como dado el caso disolventes.

10 Los poliisocianatos dispersables en agua o solubles en agua están constituidos preferiblemente por

30 a 98, preferiblemente 50 a 97, con especial preferencia 70 a 96% en peso del componente B1),

1 a 40% en peso, preferiblemente 2 a 35% en peso, con especial preferencia 3 a 20% en peso del componente B2),

15 0 a 60% en peso, preferiblemente 0 a 45% en peso, con especial preferencia 0 a 30% en peso del componente B3).

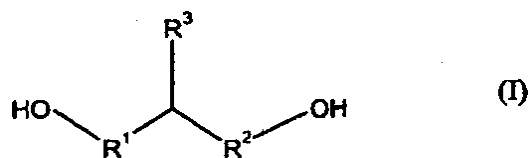
Los poliisocianatos B) dispersables en agua o solubles en agua pueden utilizarse en los agentes de recubrimiento conforme a la invención como sustancia al 100% o como disolución o dispersión orgánica. La disolución o dispersión de los poliisocianatos presenta un contenido de materia sólida de 10 a 98, preferiblemente de 50 a 95% en peso.

20 Son poliisocianatos B1) adecuados para la preparación de los poliisocianatos B) dispersables en agua o solubles en agua los poliisocianatos con estructura uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, urea, uretano, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona preparados por modificación de diisocianatos sencillos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos del tipo indicado anteriormente en la descripción del componente c), como los descritos por ejemplo en J. Prakt. Chem. (1994) páginas 185-200.

25 Preferiblemente los poliisocianatos B) dispersables en agua o solubles en agua se preparan a base de diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, con especial preferencia basados en hexametildiisocianato.

Son componentes de acción hidrofílicante B2) adecuados p.ej. polioxialquilenéteres que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen una proporción de 30% en peso a 100% en peso de unidades estructurales derivadas de óxido de etileno. Se consideran poliéteres de estructura lineal con una funcionalidad entre 1 y 3, pero también compuestos de la fórmula general (I),

30



35 en la que

R¹ y R² significan independientemente entre sí respectivamente un resto divalente alifático, cicloalifático o aromático de 1 a 18 átomos de carbono que puede estar interrumpido por átomos de oxígeno y/o nitrógeno y

R³ representa un resto de poli(óxido de etileno) terminado en alcoxi.

40 Son compuestos de acción hidrofílicante no iónicos por ejemplo también poli(óxido de alquilen)polieteralcoholes que presentan en promedio estadístico 5 a 70, preferiblemente 7 a 55, unidades de óxido de etileno, como los

accesibles de forma conocida de por sí por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (p.ej. en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim, págs. 31-38).

5 Son moléculas iniciadoras adecuadas por ejemplo monoalcoholes saturados como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isómeros, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isómeros o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfúrico, dietilenglicol-monoalquiléteres como por ejemplo dietilenglicolmonobutiléter, alcoholes insaturados como alcohol alílico, 1,1-dimetilalilalcohol o alcohol oleico, alcoholes aromáticos como fenol, los cresoles o metoxifenoles isómeros, alcoholes aralifáticos como alcohol bencílico, alcohol anísico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitclohexilamina así como aminas heterocíclicas secundarias como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Son moléculas iniciadoras adecuadas monoalcoholes saturados. Se utilizan con especial preferencia como molécula iniciadora dietilenglicolmonobutiléter, etilenglicolmonoalquiléteres, dietilenglicolmonometiléter, dietilenglicolmonoetiléter.

15 Son óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación en especial óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden utilizarse en secuencia discrecional o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

En el caso de los poli(óxido de alquileo)polieteralcoholes se trata o bien de poli(óxido de etileno)poliéteres puros o bien de poli(óxido de alquileo)poliéteres mixtos cuyas unidades de óxido de alquileo están constituidas en al menos 30% en moles, preferiblemente en al menos 40% en moles, por unidades de óxido de etileno. Son compuestos no iónicos preferidos poli(óxido de alquileo)poliéteres mixtos monofuncionales que presenten al menos 40% en moles de óxido de etileno y como máximo 60% en moles de óxido de propileno.

20 Son compuestos B2) iónicos o potencialmente iónicos adecuados p.ej. ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos y sus sales, como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)-β-alanina, 2-(2-aminoetilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiaminopropil- o -butil sulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiaminoetilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1) y sus sales alcalinas y/o de amonio; el aducto de bisulfito sódico a buten-2-diol-1,4, polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, p.ej. descrito en el documento DE-A 2 446 440 (páginas 5-9, fórmula I-III) y ácido ciclohexilaminopropanosulfónico. Son compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferidos aquellos que disponen de grupos sulfonato, en especial incorporados por ácido ciclohexilaminopropanosulfónico.

30 Es igualmente adecuada la combinación de distintos componentes hidrofílicos B2), p.ej. no iónicos basados en poli(óxido de etileno) e iónicos basados en sulfonato.

Los componentes hidrofílicos B2) iónicos y no iónicos indicados a modo de ejemplo se hacen reaccionar mediante reacción de sus grupos hidroxilo y amino con una parte de los grupos isocianato de los poliisocianatos. En este caso se habla también de una hidrofílicación interna, químicamente integrada.

La preparación de tales poliisocianatos dispersables en agua se explica detalladamente en el documento EP-A 0 959 087 (página 2, líneas 25-46) y el documento EP-A 1 065 228 (página 4, línea 43 a página 10 línea 35).

40 Son emulsionantes internos B2) igualmente adecuados los poliisocianatos hidrofílicos iónicamente emulsionables en agua descritos en el documento EP-A 0 703 255 que contienen como emulsionantes productos de reacción de poliisocianato y compuestos hidroxil-, mercapto- o aminofuncionales discrecionales con al menos un grupo ácido de azufre o su anión. Como componentes estructurales de ácido de azufre preferidos para la preparación de los emulsionantes se mencionan a este respecto ácidos hidroxisulfónicos con grupos OH unidos alifáticamente o las sales de tales ácidos hidroxisulfónicos, por ejemplo polietersulfonatos especiales, como los comercializados bajo la denominación Tegomer[®] (Th. Goldschmidt AG, Essen DE), aductos de bisulfito a alcoholes insaturados, ácido hidroxietano- e hidroxipropanosulfónico así como aminosulfobetaínas que pueden prepararse por cuaternización de aminoalcoholes terciarios con 1,3-propanosulfona. Son preferidos también ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico y ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico o sus sales como componentes de hidrofílicación.

45 Son emulsionantes externos adecuados como componente B2) por ejemplo emulsionantes aniónicos, como aquellos basados en alquilsulfatos, alquilarilsulfonatos, alquilfenolpolietersulfatos, como los indicados p.ej. en

Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, Erweiterungs- un Folgebände (volúmenes de ampliación y siguientes), 4ª edición, volumen E 20, 1987 (parte 1, páginas 259 a 262) o alquilpolietersulfatos o emulsionantes no iónicos, como p.ej. los productos de alcoxilación, preferiblemente de etoxilación, de alcanoles, fenoles o ácidos grasos.

5 Pueden ser componentes B3) adecuados a coultizar dado el caso :

alcoholes monofuncionales C1 a C22, como p.ej. butanol o 2-etilhexanol, dioles de peso molecular de 62 a 350, como p.ej. butanodiol, dietilenglicol, neopentilglicol, etilenglicol, trioles como triletilolpropano, glicerina, poliéteres y/o poliésteres y/o policarbonatos di- o trihidroxifuncionales C2, C3 y/o C4 de peso molecular 400 a 2500 g/mol, aminas monofuncionales, diaminas como hexametilendiamina e hidroxiaminas.

10 Los reticulantes de poliisocianato B) presentan un contenido de NCO de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 8 a 30% en peso. Dado el caso pueden diluirse con un disolvente dado el caso miscible con agua pero inerte frente a isocianatos.

15 Como reticulantes de poliisocianato B) pueden utilizarse igualmente poliisocianatos hidrófobos, es decir no modificados hidrófilamente, como se han descrito anteriormente como componente B1) o como producto de reacción de B1) con B3). Tales poliisocianatos hidrófobos presentan habitualmente una viscosidad de 100 a 10000 mPas/23°C.

A este respecto se prefieren aquellos poliisocianatos hidrófobos con una viscosidad de 500 a 5000 mPas/23°C.

20 Son preferidos poliisocianatos hidrófobos del tipo anteriormente indicado con unidades estructurales isocianurato, biuret, uretdiona, iminooxadiazindiona, uretano, urea y/o alofanato basados en diisocianatos (ciclo)alifáticos, en especial aquellos basados en hexametilendiisocianato.

Son preferidos poliisocianatos hidrófobos anteriormente indicados con una funcionalidad > 2, en especial > 2,8.

En una forma de realización preferida de la invención los sistemas de poliuretano conforme a la invención contienen

25 A) al menos un poliuretano hidroxifuncional que contiene grupos urea o su disolución acuosa conforme a la invención, dado el caso junto con otras disoluciones y/o dispersiones acuosas y/o polímeros u oligómeros disueltos o dispersados orgánicamente y/o productos al 100% y

B) al menos un reticulante de poliisocianato que esté constituido por al menos 75% en peso de reticulante de poliisocianato hidrófobo.

En una forma de realización especialmente preferida de la invención los sistemas de poliuretano conforme a la invención contienen

30 A) al menos un poliuretano hidroxifuncional que contiene grupos urea o su disolución acuosa conforme a la invención, dado el caso junto con otras disoluciones y/o dispersiones acuosas y/o polímeros u oligómeros disueltos o dispersados orgánicamente y/o productos al 100% del tipo anteriormente indicado y

B) al menos un reticulante de poliisocianato que esté constituido por al menos 100% en peso de reticulante de poliisocianato hidrófobo basado en hexametilendiisocianato.

35 Por supuesto, también pueden utilizarse mezclas de distintos poliisocianatos B), en especial mezclas de un poliisocianato hidrofiliado y uno no hidrofiliado o mezclas de un poliisocianato no hidrofiliado de baja viscosidad con baja funcionalidad y un poliisocianato no hidrofiliado de mayor viscosidad con mayor funcionalidad. Mediante tales combinaciones preferidas puede ajustarse una hidrofilia óptima, es decir en lo posible baja, del componente B) y un comportamiento de mezcla óptimo.

40 Además pueden estar contenidas en los sistemas de poliuretano conforme a la invención también otras disoluciones o dispersiones C), como p.ej. dispersiones basadas en poliésteres, poliuretanos, poliepóxidos, poliéteres, poliamidas, polisiloxanos, policarbonatos, epoxiacrilatos, polimerizados, poliesteracrilatos, poliuretano-poliacrilatos y/o poliácridatos, que contengan grupos insaturados, como grupos polimerizables insaturados.

También pueden añadirse a la mezcla en C) dispersiones p.ej. basadas en poliésteres, poliuretanos, poliepóxidos,

5 poliéteres, poliamidas, poliviniléteres, polisiloxanos, policarbonatos, polimerizados y/o poliácridatos, que contengan igualmente grupos funcionales como p.ej. grupos hidroxilo. De este modo pueden combinarse p.ej. dos polímeros acuosos hidroxifuncionales distintos, p.ej. disoluciones acuosas de poliuretanos con contenidos de grupos hidroxilo relativamente elevados mas bien de bajo peso molecular conforme a la invención y dispersiones poliméricas, p.ej. basadas en poliácridatos y/o poliuretanos, más bien de mayor peso molecular con contenidos de grupos hidroxilo relativamente bajos, y producir de este modo efectos especiales, p.ej. segmentación, redes interpenetrantes, etc.

10 También pueden añadirse a la mezcla en C) dispersiones basadas en poliésteres, poliuretanos, poliepóxidos, poliéteres, poliamidas, polisiloxanos, poliviniléteres, polibutadienos, poliisoprenos, clorocauchos, policarbonatos, polivinilésteres, poli(cloruros de vinilo), polimerizados, poliácridatos, poliuretano-poliácridatos, poliesteracrilatos, polieteracrilatos, alquídicas, policarbonatos, poliepóxidos, epoxiacrilatos, que no presenten grupo funcional alguno. De este modo puede p.ej. reducirse el grado de la densidad de reticulación, influirse en el secado físico, acelerándolo p.ej., o efectuarse una elastificación o también un ajuste de la adherencia.

15 Igualmente pueden utilizarse en C) los llamados diluyentes reactivos, compuestos de baja viscosidad con grupos insaturados, como bisacrilato de hexanodiol, trisacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritrita, hexaacrilato de dipentaeritrita, bisacrilatos de diepóxidos basados en bisfenol A.

Los sistemas de poliuretano conforme a la invención pueden contener además múltiples aditivos y sustancias auxiliares, como p.ej. estabilizadores, iniciadores, fotoiniciadores, antioxidantes, agentes de nivelación, peróxidos, hidroperóxidos, antiespumantes, secantes, humectantes, aceleradores y/o agentes fotoprotectores.

20 Además pueden contener pigmentos orgánicos y/o inorgánicos o pigmentos metálicos basados en copos de aluminio; cargas como por ejemplo negro de humo, ácido silícico, talco, caolín, vidrio como polvo o en forma de fibras, celulosa y mezclas de estos y/o otros aditivos habituales para la fabricación de lacas, recubrimientos y adhesivos, coadyuvantes y otros materiales.

Los sistemas de poliuretano conforme a la invención tienen debido a los grupos reactivos libres un tiempo de procesamiento limitado de pocos minutos a hasta 24 horas, en casos excepcionales también más largos.

25 Las propiedades finales de estos sistemas de poliuretano reactivos, la velocidad de endurecimiento y también el tiempo de procesamiento ("potlife") pueden, entre otros, verse influidos por adición de catalizadores. Son catalizadores adecuados p.ej. aminas terciarias como p.ej. diazabicliclononano, diazabiclicloundecano, trietilamina, etildiisopropilamina, compuestos metálicos basados en estaño, como p.ej. octoato de estaño-II, dilaurato de dibutilestaño, cloruro de estaño, basados en cinc, magnesio, zirconio, bismuto, molibdeno, como p.ej. molibdato de litio y también en otros metales. Son cantidades de utilización habituales de 0,001 a 1% en peso, referidas al contenido de materia sólida de la formulación.

30 Con los sistemas de poliuretano conforme a la invención pueden lacarse, recubrirse, mejorarse, impregnarse o tratarse básicamente todos los sustratos, como p.ej. sustratos minerales, madera, materiales derivados de la madera, muebles, parquet, puertas, marcos de ventanas, objetos metálicos, plásticos, papel, cartón, corcho, cuero, cuero sintético, materiales textiles, materiales cerámicos, materiales compuestos de todo tipo.

35 Son adecuados como agentes de recubrimiento, sellantes, tintas, tintas de impresión, encolantes, adhesivos y diluyentes reactivos.

La aplicación de los sistemas de poliuretano puede realizarse de modo conocido por pulverización, con rasqueta, cilindros, rodillos, por extensión, inmersión o vertido.

40 Pueden obtenerse así lacas y recubrimientos que se distinguen por una muy buena procesabilidad, resistencia y también estabilidad a la congelación y en recubrimientos con sobresaliente óptica de película, relleno y nivelación, menor propensión a la formación de picaduras, buenas propiedades de resistencia y un nivel de dureza/elasticidad equilibrado.

45 El endurecimiento de los sistemas de poliuretano conforme a la invención puede realizarse de temperatura ambiente a 200°C, preferiblemente de 10 a 80°C.

La preparación de los sistemas de poliuretano conforme a la invención se realiza por mezclado de la disolución acuosa esencial en la invención, dado el caso en combinación con otros polímeros u oligómeros disueltos o

dispersados en medio acuoso o también orgánico y/o productos al 100% con una o varias de las resinas reticulantes descritas, dado el caso también otras. El proceso de mezclado puede realizarse a este respecto en una etapa o varias etapas mediante agitación a mano o también utilizando medios auxiliares técnicos o máquinas que produzcan una elevada acción de corte y con ello una mezcla especialmente homogénea. Son procedimientos de mezcla o equipos de mezcla adecuados p.ej. la dispersión por chorro de tobera, la dispersión mediante disolventador, mediante equipos de mezcla forzada, mediante molinos de bolas o perlas, mediante mezcladores estáticos.

Para conseguir efectos especiales es también posible añadir en la preparación las cantidades necesarias de coadyuvantes habituales en la industria de lacas y barnices, como sustancias tensioactivas, emulsionantes, estabilizadores, agentes antideposición, estabilizadores frente a UV, aditivos de deslizamiento, agentes de mateado, catalizadores para la reacción de reticulación, antiespumantes, antioxidantes, agentes antideposición, humectantes, plastificantes, agentes de impedimento de piel, agentes de nivelación, espesantes y/o bactericidas.

Ejemplos

En tanto no se indique otra cosa todos los datos de porcentajes deben entenderse como porcentajes en peso.

Las viscosidades indicadas se midieron conforme a la norma DIN 53229 a 23°C.

Los contenidos de NCO indicados se determinaron conforme a la norma DIN EN ISO 11909.

Los contenidos de materia sólida indicados se determinaron conforme a la norma DIN EN ISO 3251.

Materias primas utilizadas:

- 20 **Desmophen® C 2200** (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), polidiolcarbonato con grupos terminales hidroxilo, peso molecular 2000 g/mol, índice de OH 56 mg de KOH/g de substancia
- 25 **Desmodur® N 3300** (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), poliisocianato alifático exento de disolvente con unidades estructurales isocianurato basado en hexametilendiisocianato, peso equivalente 195 g/mol
- 25 **Desmodur® N 100** (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), poliisocianato alifático exento de disolvente con unidades estructurales biuret basado en hexametilendiisocianato, peso equivalente 190 g/mol
- 30 **Desmodur® N 3400** (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), poliisocianato alifático exento de disolvente con unidades estructurales uretdiona basado en hexametilendiisocianato, peso equivalente 191 g/mol
- 30 **Desmodur® N Z4400** (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), poliisocianato alifático exento de disolvente con unidades estructurales isocianurato basado en isoforondiisocianato, peso equivalente 252 g/mol
- 30 **Desmodur® 44M** (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), difenilmetano-4,4'-diisocianato monómero, peso equivalente 125 g/mol
- 35 **Desmophen® 2028** (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), polidioléster basado en ácido adípico, 1,6-hexanodiol y neopentilglicol con grupos terminales hidroxilo, peso molecular 2000 g/mol, índice de OH 56 mg de KOH/g de substancia
- 35 **Desmophen® 3600** (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), polidiol(óxido de propileno) con grupos terminales hidroxilo, peso molecular 2000 g/mol, índice de OH 56 mg de KOH/g de substancia
- 40 **Poliéster LP 112** (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), polidiol(óxido de propileno) con grupos terminales hidroxilo, peso molecular 1000 g/mol, índice de OH 112 mg de KOH/g de substancia
- 40 **Poliéster P200H** (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), polidioléster basado en anhídrido de ácido ftálico y 1,6-hexanodiol con grupos terminales hidroxilo, peso molecular 2000 g/mol, índice de OH 56 mg de KOH/g de substancia
- MPEG 750:** Metoxipolietilenglicol, peso molecular 750 g/mol (p.ej. Pluriol® 750, BASF AG, Alemania)

Terathane® 2000 (Invista, EEUU), politetrametilenglicol hidroxifuncional, "Poli THF", peso molecular 2000 g/mol

Disolución de poliuretano 1)

Se diluyó una mezcla de 8,5 g de butanodiol, 270 g de poliéster P200H y 41,6 g de ácido dimetilolpropiónico con 349 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 179,8 g de isoforondiisocianato y 315,9 g de Desmodur® N33UU. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó o sobrepasó ligeramente por debajo el contenido de NCO teórico del 7,8%. Esta disolución de producto intermedio isocianatofuncional se diluyó con 320 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 162 g de N-metiletanolamina y 148 g de acetona y se agitó a 50°C hasta que se obtuvo un contenido de NCO \leq 0,1%. Se obtuvo una disolución acetónica de un poliuretano hidroxifuncional. Tras añadir 24,9 g de dimetiletanolamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo 600 g de agua desmineralizada y se eliminó la acetona por destilación.

Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional transparente con un contenido de grupos urea de 12,6% en peso, un contenido de grupos hidroxilo de 3,8% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de 65% en peso y una viscosidad de 12000 mPas. La disolución acuosa de poliuretano estaba prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 7,1.

15 Disolución de poliuretano 2)

Se diluyó una mezcla de 8,7 g de butanodiol, 195 g de Desmophen® C2200, 80 g de Desmophen® 3600 y 42,4 g de ácido dimetilolpropiónico con 353 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 183,2 g de isoforondiisocianato y 315,2 g de Desmodur® N 100. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó o sobrepasó ligeramente por debajo el contenido de NCO teórico del 7,8%. Esta disolución de producto intermedio isocianatofuncional se diluyó con 320 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 165 g de N-metiletanolamina y 149 g de acetona y se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO = 0. Se obtuvo una dispersión acetónica de un poliuretano hidroxifuncional. Tras añadir 25,3 g de dimetiletanolamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo 900 g de agua desmineralizada y a continuación se eliminó la acetona por destilación.

25 Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional transparente con un contenido de grupos urea de 12,7% en peso, un contenido de grupos hidroxilo de 3,8% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de 51% en peso y una viscosidad de 3800 mPas. La disolución acuosa de poliuretano estaba prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 7,8.

Disolución de poliuretano 3)

30 Se diluyó una mezcla de 7 g de neopentilglicol, 250 g de Desmophen® 2028, 11,3 g de MPEG750 y 40,2 g de ácido dimetilolpropiónico con 356 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 166,5 g de isoforondiisocianato y 292,5 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se sobrepasó ligeramente por debajo el contenido de NCO teórico del 7,7%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 283 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 210 g de dietanolamina y 137 g de acetona y se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO = 0. Se obtuvo una dispersión acetónica de tonalidad azul de un poliuretano hidroxifuncional. Tras añadir 19,4 g de una disolución acuosa al 25% de amoniaco se dispersó añadiendo 620 g de agua desmineralizada y a continuación se eliminó la acetona por destilación.

40 Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional transparente e incolora con un contenido de grupos urea de 12,2% en peso y un contenido de grupos hidroxilo de 7,0% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida). Al almacenarla puede producirse un enturbiamiento de la disolución acuosa por cristalización, este era reversible y puede eliminarse de nuevo por un calentamiento ligero breve. La disolución de poliuretano tenía un contenido de materia sólida de 61% en peso, una viscosidad de 7000 mPas, estaba exenta de disolvente y tenía un valor del pH de 7,5.

Disolución de poliuretano 4)

45 Se diluyó una mezcla de 19,5 g de trimetilolpropano, 253,7 g de poliéster P 200H y 40,7 g de ácido dimetilolpropiónico con 341 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 248,9 g de isoforondiisocianato y 253,1 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó el contenido de NCO teórico del 8,1%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 290 g de acetona y entonces se añadió agitando a una

mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 168,2 g de N-metiletanolamina y 144 g de acetona y se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO = 0. Tras añadir 24,3 g de dimetiletanolamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo 850 g de agua desmineralizada y a continuación se eliminó la acetona por destilación.

- 5 Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional transparente con un contenido de grupos urea de 12,7% en peso y un contenido de grupos hidroxilo de 3,9% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de 54% en peso y una viscosidad de 8900 mPas. La disolución acuosa de poliuretano era transparente, incolora y prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 8,6.

Disolución de poliuretano 5)

- 10 Se diluyó una mezcla de 13,3 g de neopentilglicol, 289 g de poliéster P200A y 31,9 g de ácido dimetilolpropiónico con 327 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 221 g de isoforondiisocianato y 209 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 55°C hasta que se alcanzó un contenido de NCO del 7,4% (teórico 7,8%). Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 329 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 144,5 g de N-metiletanolamina y 139 g de acetona y se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO = 0. Tras añadir 19,2 g de trietilamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo 790
- 15 g de agua desmineralizada y a continuación se eliminó la acetona por destilación.

Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional transparente con un contenido de grupos urea de 12,4% en peso y un contenido de grupos hidroxilo de 3,8% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de 54% en peso y una viscosidad de 6600 mPas. La disolución acuosa de poliuretano era transparente, incolora y prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 8.

- 20 **Disolución de poliuretano 6)**

- Se diluyó una mezcla de 5 g de butanodiol, 127,5 g de Desmophen® 2028, 127,5 g de poliéster P200H y 43,7 g de ácido dimetilolpropiónico con 330 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 169,8 g de isoforondiisocianato, 240 g de Desmodur® N 3300 y 57 g de Desmodur® N100. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó o sobrepasó ligeramente por debajo el contenido teórico de NCO del 7,8%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 300 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 214 g de dietanolamina y 140 g de acetona y se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO = 0. Se obtuvo una dispersión acetónica turbia de un poliuretano hidroxifuncional. Tras añadir 21,1 g de una disolución acuosa al 25% de amoniaco como agente de neutralización se dispersó añadiendo 525 g de agua desmineralizada y a continuación se eliminó la acetona por destilación.
- 25

- 30 Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional transparente con un contenido de grupos urea de 11,4% en peso, un contenido de grupos hidroxilo de 7,0% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de 63% en peso y una viscosidad de 2400 mPas. La disolución acuosa de poliuretano transparente estaba prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 7,4.

Disolución de poliuretano 7)

- 35 Se diluyó una mezcla de 7,5 g de neopentilglicol, 264 g de Desmophen® 2028, y 37 g de ácido dimetilolpropiónico con 321 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 159,8 g de isoforondiisocianato y 281 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó el contenido de NCO teórico del 7,8%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 292 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 50,4 g de dietanolamina, 108 g de N-metiletanolamina y 136 g de acetona y se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO = 0. Se obtuvo una dispersión acetónica de tonalidad azul de un poliuretano hidroxifuncional. Tras añadir 17,2 g de dimetiletanolamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo 530 g de agua desmineralizada y a continuación se eliminó la acetona por destilación.
- 40

- Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional transparente con un contenido de grupos urea de 12% en peso, un contenido de grupos hidroxilo de 4,5% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de 64% en peso y una viscosidad de 7500 mPas. La disolución acuosa de poliuretano transparente estaba prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 6,5. La disolución transparente puede, tras almacenamiento prolongado, enturbiarse por cristalización. Esta cristalización era reversible, mediante un breve calentamiento a aprox. 45°C se obtuvo de nuevo una disolución transparente.
- 45

Disolución de poliuretano 8)

- Se diluyó una mezcla de 24,2 g de neopentilglicol, 275 g de poliéster P200H y 100 ppm de fosfato de dibutilo con 345 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 183,2 g de isoforondiisocianato y 321,8 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 65°C hasta que se alcanzó el contenido teórico de NCO del 9,4%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 313 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 41,2 g de N-metiletanolamina, 146,3 g de diisopropanolamina, 41,2 g de una disolución acuosa al 45% de la sal sódica del ácido 2-(2-aminoetil)aminoetanosulfónico y 146 g de acetona y se agitó a 60°C hasta un contenido de NCO = 0. Se obtuvo una dispersión acetónica ligeramente turbia de un poliuretano hidroxifuncional. Tras añadir 950 g de agua desmineralizada se dispersó y se eliminó la acetona por destilación.
- Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional opaca con un contenido de grupos urea de 12,7% en peso, un contenido de grupos hidroxilo de 5,5% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de 53% en peso y una viscosidad de 5000 mPas a un valor del pH de 9,9.

Disolución de poliuretano 9)

- Se diluyó una mezcla de 8,1 g de neopentilglicol, 245 g de un poliéster dihidroxifuncional de peso molecular de 1380 g/mol de ácido isoftálico, neopentilglicol y etilenglicol, así como 35,5 g de ácido dimetilolpropiónico con 328 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 173,2 g de isoforondiisocianato y 304,2 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó o sobrepasó ligeramente por debajo el contenido teórico de NCO del 8%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 298 g de acetona, se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 156 g de N-metiletanolamina y 139 g de acetona y se agitó a 55°C hasta un contenido de NCO = 0. Tras añadir 20,5 g de dimetiletanolamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo 770 g de agua desmineralizada y a continuación se eliminó la acetona por destilación.
- Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional opaca con un contenido de grupos urea de 12,6% en peso, un contenido de grupos hidroxilo de 3,8% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de 55% en peso y una viscosidad de 10000 mPas. La disolución acuosa de poliuretano estaba prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 8,4.

Disolución de poliuretano 10)

- Se diluyó una mezcla de 23,9 g de butanodiol, 270,3 g de poliéster P200H y 19,5 g de ácido dimetilolpropiónico con 333 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 175,5 g de isoforondiisocianato y 288,4 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó el contenido teórico de NCO. Esta disolución de producto intermedio isocianatofuncional se diluyó con 300 g de acetona y entonces se añadió agitando en 30 minutos a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 214 g de dietanolamina y 141 g de acetona y se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO \leq 0,1%. Se obtuvo una dispersión acetónica de un poliuretano hidroxifuncional. Tras añadir 12,9 g de trietilamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo 5200 g de agua desmineralizada y se eliminó la acetona por destilación.
- Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional transparente con un contenido de grupos urea de 11,7% en peso, un contenido de grupos hidroxilo de 7,0% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de 66% en peso y una viscosidad de 10000 mPas. La disolución acuosa de poliuretano estaba prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 6,6.

Disolución de poliuretano 11)

- Se diluyó una mezcla de 8,5 g de butanodiol, 270 g de Desmophen® 3600 y 41,6 g de ácido dimetilolpropiónico con 349 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 179,8 g de isoforondiisocianato y 315,9 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó el contenido teórico de NCO del 7,8%. Esta disolución de producto intermedio isocianatofuncional se diluyó con 200 g de acetona y entonces se añadió agitando en 30 minutos a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 162 g de N-metiletanolamina y 148 g de acetona y se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO = 0%. Se obtuvo una dispersión acetónica de tonalidad azul de un poliuretano hidroxifuncional. Tras añadir 28,2 g de trietilamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo 700 g de agua desmineralizada y se eliminó la acetona por destilación.

Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional transparente con un contenido de grupos urea de

12,2% en peso, un contenido de grupos hidroxilo de 3,8% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de 55% en peso y una viscosidad de 2000 mPas. La disolución acuosa de poliuretano estaba prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 7,1.

Disolución de poliuretano 12)

5 Comparación: Utilización de un triol (trimetilolpropano) en lugar de un aminoalcohol con grupo amino secundario como componente d)

Se diluyó una mezcla de 7,4 g de butanodiol, 275 g de Desmophen® 2028 y 40,3 g de ácido dimetilolpropiónico con 339 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 169,8 g de isoforondiisocianato y 298,4 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó el contenido teórico de NCO del 7,6%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 144 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 273 g de trimetilolpropano y 308 g de acetona y se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO = 0. Aproximadamente 3 horas después del inicio de esta reacción se produjo la gelificación de la mezcla de reacción.

15 Utilizando un triol como componente d) en lugar de un aminoalcohol con grupo amino secundario no fue posible preparar por este camino disoluciones acuosas de poliuretano hidroxifuncionales.

Disolución de poliuretano 13)

Comparación: Utilización de un aminoalcohol con grupo amino primario en lugar de un aminoalcohol con grupo amino secundario como componente d)

20 Se diluyó una mezcla de 8,7 g de butanodiol, 275 g de Desmophen® C2200 y 42,4 g de ácido dimetilolpropiónico con 356 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 183,2 g de isoforondiisocianato y 321,8 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó o sobrepasó ligeramente por debajo el contenido teórico de NCO del 7,8%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 323 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 136,6 g de etanolamina y 154 g de acetona y se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO = 0. Se obtuvo una dispersión acetónica de un poliuretano hidroxifuncional. Tras añadir 25,3 g de dimetiletanolamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo 25 575 g de agua desmineralizada y se eliminó la acetona por destilación.

30 Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional transparente con una viscosidad extremadamente elevada que debe diluirse por adición de otros 1050 g de agua para tener capacidad de fluencia a temperatura ambiente. La disolución acuosa de poliuretano de color pardo así preparada tenía un contenido de materia sólida de solo 35% en peso, una viscosidad de 8500 mPas y un contenido de grupos hidroxilo de 3,8% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida).

35 Este ensayo comparativo muestra los inconvenientes del uso de un aminoalcohol d) con grupos amino primarios en lugar del uso de aminoalcoholes con grupos amino secundarios. Se obtienen disoluciones acuosas con un contenido de materia sólida muy bajo y fuerte coloración. No era por consiguiente recomendable usar exclusivamente aminoalcoholes con grupo amino primario, la cutilización en cantidades menores era posible, pero no preferida.

Disolución de poliuretano 14)

Comparación: Uso de una triamina en lugar de un aminoalcohol con grupo amino secundario como componente d)

40 Se diluyó una mezcla de 8,8 g de butanodiol, 260 g de Desmophen® C2200 y 39,2 g de ácido dimetilolpropiónico con 336 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 173,2 g de isoforondiisocianato y 304,2 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó el contenido teórico de NCO del 7,8%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 306 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 209 g de dietilentriamina y 143 g de acetona, produciéndose así inmediatamente una fuerte precipitación y reacciones de reticulación.

45 Este ensayo comparativo muestra que no era posible preparar correspondientes disoluciones acuosas de poliuretanos usando una triamina en lugar de un aminoalcohol componente d) con un grupo amino secundario.

Disolución de poliuretano 15)

Comparación: Uso de un diol (propilenglicol) en lugar de un aminoalcohol con grupo amino secundario como componente d)

5 Se diluyó una mezcla de 3,9 g de butanodiol y 346,8 g de Desmophen[®] 2028 y 39,3 g de ácido dimetilolpropiónico con 368 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 169,8 g de isoforondiisocianato y 298,4 g de Desmodur[®] N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó el contenido teórico de NCO del 7,0%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 334 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 155 g de 1,2-propilenglicol y 156 g de acetona y se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO = 0. Se obtuvo una disolución acetónica de un poliuretano hidroxifuncional. Tras añadir 23,5 g de trietilamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo un total de 2200 g de agua desmineralizada y a

10 continuación se eliminó la acetona por destilación.

Se obtuvo una dispersión acuosa de poliuretano hidroxifuncional turbia que presentaba muchísimas partículas de gel con un contenido de grupos hidroxilo de 3,4% en peso (referido al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de solo 32% en peso y una viscosidad de 5000 mPas.

15 Este ensayo comparativo muestra que no era posible preparar correspondientes disoluciones acuosas de poliuretanos transparentes, homogéneas con elevados contenidos de materia sólida y que no contuviesen partículas de gel usando un diol con un grupo hidroxilo primario y uno secundario en lugar de un aminoalcohol componente d) con un grupo amino secundario.

Disolución de poliuretano 16)

20 Se diluyó una mezcla de 8,4 g de neopentilglicol, 300 g de Desmophen[®] 2028, 13,5 g de MPEG 750 y 48,2 g de ácido dimetilolpropiónico con 389 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 199,8 g de isoforondiisocianato y 305,4 g de Desmodur[®] N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó el contenido teórico de NCO del 7,7%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 340 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 252 g de dietanolamina y 165 g de acetona y

25 se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO = 0. Se obtuvo una dispersión acetónica blanco-turbia de un poliuretano hidroxifuncional. Tras añadir 30,4 g de dimetiletanolamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo 650 g de agua desmineralizada y a continuación se eliminó la acetona por destilación.

30 Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional transparente con un contenido de grupos urea de 11,4% en peso y un contenido de grupos hidroxilo de 7,0% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida). La disolución acuosa de poliuretano puede, tras almacenamiento prolongado, enturbiarse por cristalización incipiente, esta puede eliminarse de nuevo mediante un breve calentamiento ligero. La disolución de poliuretano tenía un contenido de materia sólida de 63% en peso, una viscosidad de 3000 mPas, era transparente, incolora y prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 7,4.

Disolución de poliuretano 17)

35 Se diluyó una mezcla de 12,9 g de neopentilglicol, 110 g de Desmophen[®] 2028, 165 g de poliéster P200H y 38,7 g de ácido dimetilolpropiónico con 288 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 174 g de isoforondiisocianato, 219,9 g de Desmodur[®] N 100 y 116,8 g de Desmodur[®] N 3400. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó el contenido teórico de NCO del 8,2%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 97 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 82,5 g de N-

40 metiletanolamina, 115,5 g de dietanolamina y 122 g de acetona y se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO = 0. Tras añadir 26,2 g de trietilamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo 750 g de agua desmineralizada y a continuación se eliminó la acetona por destilación.

45 Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional transparente con un contenido de grupos urea de 11,8% en peso, un contenido de grupos hidroxilo de 5,4% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de 57% en peso y una viscosidad de 13000 mPas. La disolución acuosa de poliuretano era transparente, incolora y prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 8,5.

Disolución de poliuretano 18)

- Se diluyó una mezcla de 6,7 g de neopentilglicol, 118,8 g de Desmophen® 2028, 118,8 g de poliéster P200H y 38,2 g de ácido dimetilolpropiónico con 308 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 138,2 g de isoforondiisocianato, 15,1 g de hexametilendiisocianato y 278 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó el contenido teórico de NCO del 7,7%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 269 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 252,7 g de diisopropanolamina y 130 g de acetona y se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO = 0. Se obtuvo una dispersión acetónica de tonalidad azul del poliuretano hidroxifuncional. Tras añadir 24,1 g de trietilamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo 520 g de agua desmineralizada y a continuación se eliminó la acetona por destilación.
- 10 Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional ópticamente transparente con un contenido de grupos urea de 10,8% en peso y un contenido de grupos hidroxilo de 6,6% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida). La disolución de poliuretano puede, en un almacenamiento prolongado, enturbiarse, esta era sin embargo reversible y puede p.ej. eliminarse de nuevo mediante un calentamiento ligero. La disolución de poliuretano tenía un contenido de materia sólida de 64% en peso, una viscosidad de 12000 mPas, era incolora y
- 15 prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 7,6.

Disolución de poliuretano 19)

- Se diluyó una mezcla de 16,4 g de butanodiol, 225 g de poliéster P200H y 27,5 g de ácido dimetilolpropiónico con 321 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 166,5 g de isoforondiisocianato, 98,8 g de Desmodur® Z 4400 y 214,5 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó el contenido teórico de NCO del 7,85%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 291 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 11,1 g de dietanolamina, 142,5 g de N-metiletanolamina y 136 g de acetona y se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO = 0. Se obtuvo una dispersión acetónica casi transparente del poliuretano hidroxifuncional. Tras añadir 16,6 g de dimetiletanolamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo 750 g de agua desmineralizada y se eliminó la acetona por destilación.
- 20
- 25 Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional ópticamente transparente con un contenido de grupos urea de 11,7% en peso, un contenido de grupos hidroxilo de 4,0% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de 55% en peso y una viscosidad de 12000 mPas. La disolución acuosa de poliuretano era incolora y prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 7,5.

Disolución de poliuretano 20)

- 30 Se diluyó una mezcla de 66,3 g de neopentilglicol y 28,5 g de ácido dimetilolpropiónico con 315 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 142,8 g de hexametilendiisocianato y 497 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó el contenido teórico de NCO del 10,2%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 286 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 268 g de dietanolamina y 134 g de acetona y se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO = 0. Se obtuvo una dispersión acetónica de partículas relativamente gruesas del poliuretano hidroxifuncional. Tras añadir 3,3 g de amoniaco como agente de neutralización se dispersó añadiendo 520 g de agua desmineralizada y se eliminó la acetona por destilación.
- 35

- Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional ópticamente transparente con un contenido de grupos urea de 14,5% en peso, un contenido de grupos hidroxilo de 8,6% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de 67% en peso y una viscosidad de 13000 mPas. La disolución acuosa de poliuretano era incolora y prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 7,1.
- 40

Disolución de poliuretano 21)

- Se diluyó una mezcla de 270 g de poliéster P200H y 47,8 g de N-metildietanolamina con 412 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 179,8 g de isoforondiisocianato y 315,9 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 55 a
- 45 60°C hasta que se alcanzó el contenido teórico de NCO del 7,4%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 139 g de acetona y entonces se introdujo en una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 121,5 g de N-metiletanolamina, 56,7 g de dietanolamina y 151 g de acetona y se agitó a 55°C hasta un contenido de NCO = 0. Tras añadir 40 g de ácido fosfórico acuoso al 85% como agente de neutralización se

dispersó añadiendo 1100 g de agua desmineralizada y se eliminó la acetona por destilación.

Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional ligeramente opaca con un contenido de grupos urea de 13,3% en peso, un contenido de grupos hidroxilo de 4,6% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de 47% en peso y una viscosidad de 1000 mPas. La disolución acuosa de poliuretano era incolora, prácticamente exenta de disolvente. El valor del pH de la disolución acuosa era de 5,8.

Disolución de poliuretano 22)

Se diluyó una mezcla de 132,5 g de poliéter LP112, 132,5 g de Terathane® 2000 y 44,4 g de ácido dimetilolpropiónico con 351 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 198,8 g de Desmodur® M44 y 310 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó el contenido teórico de NCO del 7,56%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 321 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 11,1 g de diisopropanolamina, 146,5 g de N-metiletanolamina y 150 g de acetona y se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO = 0. Se obtuvo una dispersión acetónica casi de tonalidad azul del poliuretano hidroxifuncional. Tras añadir 33,5 g de dimetiletanolamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo 890 g de agua desmineralizada y se eliminó la acetona por destilación.

Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional ópticamente transparente con un contenido de grupos urea de 12% en peso, un contenido de grupos hidroxilo de 3,7% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de 50% en peso y una viscosidad de 10000 mPas. La disolución acuosa de poliuretano era incolora y prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 8,0.

Disolución de poliuretano 23)

Se diluyó una mezcla de 270 g de poliéster P200A, 8,5 g de butanodiol y 41,6 g de ácido dimetilolpropiónico con 350 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 179,8 g de isoforondiisocianato y 316 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó el contenido teórico de NCO del 7,8%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 318 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 162 g de N-metiletanolamina y 150 g de acetona y se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO = 0. Se obtuvo una dispersión acetónica turbia del poliuretano hidroxifuncional. Tras añadir 24,9 g de dimetiletanolamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo 750 g de agua desmineralizada y se eliminó la acetona por destilación.

Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional ópticamente transparente con un contenido de grupos urea de 12,3% en peso, un contenido de grupos hidroxilo de 3,8% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de 57% en peso y una viscosidad de 7000 mPas. La disolución acuosa de poliuretano era incolora y prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 8,9.

Disolución de poliuretano 24)

Se diluyó una mezcla de 500 g de poliéster P200A, 33,5 g de ácido dimetilolpropiónico con 375 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 180,4 g de isoforondiisocianato y 161 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó el contenido teórico de NCO del 4,9%. Esta disolución de prepolímero isocianatofuncional se diluyó con 340 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 109 g de N-metiletanolamina y 159 g de acetona y se agitó a 50°C hasta un contenido de NCO = 0. Se obtuvo una dispersión acetónica del poliuretano hidroxifuncional. Tras añadir 19,3 g de trietilamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo 900 g de agua desmineralizada y se eliminó la acetona por destilación.

Se obtuvo una disolución acuosa de poliuretano hidroxifuncional ópticamente transparente con un contenido de grupos urea de 8,2% en peso, un contenido de grupos hidroxilo de 2,5% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de 50% en peso y una viscosidad de 1500 mPas. La disolución acuosa de poliuretano era incolora y prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 6,6.

Ensayos de aplicación técnica:

Reticulante I): Desmodur® XP 2410 (reticulante de poliisocianato basado en hexametildiisocianato con unidades estructurales iminooxadiazindiona; Bayer MaterialScience, Leverkusen, Alemania; al 100%; contenido

de isocianato aprox. 24,0%)

Reticulante II): Bayhydur® 304 (reticulante de poliisocianato hidrof়ilizado no iónicamente; Bayer MaterialScience, Leverkusen, Alemania; al 100%; contenido de isocianato aprox. 18,2%)

5 Reticulante III): Desmodur® N 3390 (reticulante de poliisocianato basado en hexametilendiisocianato con unidades estructurales isocianurato; Bayer MaterialScience, Leverkusen, Alemania; al 90% en acetato de butilo; contenido de isocianato aprox. 19,6%)

Reticulante IV): Desmodur® N 3400 (reticulante de poliisocianato basado en hexametilendiisocianato con unidades estructurales uretdiona; Bayer MaterialScience, Leverkusen, Alemania; al 100%; contenido de isocianato aprox. 21,8%)

10 Reticulante V): Bayhydur® XP 2655 (reticulante de poliisocianato hidrof়ilizado iónicamente basado en hexametilendiisocianato; Bayer MaterialScience, Leverkusen, Alemania; al 100%)

Reticulante VI): Desmodur® N 3300 (reticulante de poliisocianato basado en hexametilendiisocianato con unidades estructurales isocianurato; Bayer MaterialScience, Leverkusen, Alemania; al 100%; contenido de isocianato aprox. 12,6%)

15 **1) Ensayo de estabilidad a la congelación**

a) Las dos disoluciones acuosas de poliuretano 1) y 2) se sometieron a un ciclo de ultracongelación. En él se congelaron muestras en frascos de vidrio durante 1 hora a -78°C y luego se descongelaron de nuevo durante 3 horas a temperatura ambiente. Este ciclo se repitió cinco veces. Ambas disoluciones soportaron este proceso sin daño alguno, no se pudo observar o medir variación alguna.

20 b) Las disoluciones acuosas de poliuretano 1), 2), 4), 10), 20) y 21 se almacenaron durante 3 semanas en frigorífico a 0 a 4°C y a continuación se calentaron de nuevo a temperatura ambiente. Todas las disoluciones soportaron este almacenamiento sin daño alguno, no se pudo observar o medir variación alguna.

25 c) Las disoluciones acuosas de poliuretano 1), 2) y 11) se congelaron en un congelador de frigorífico en frascos de vidrio durante 2 semanas a -10 a -12°C y luego se descongelaron de nuevo. Todas las disoluciones soportaron este proceso sin daño alguno, no se pudo observar o medir variación alguna.

Visto globalmente, las disoluciones acuosas de poliuretano conforme a la invención presentan una sobresaliente estabilidad a la congelación y se diferencian por consiguiente de casi todas las dispersiones acuosas que no superan una congelación sin daño en el producto.

30 **2) Ensayo como laca transparente en combinación con un reticulante de poliisocianato de baja viscosidad basado en hexametilendiisocianato hidrófobo o con uno hidrof়ilizado**

Las disoluciones acuosas de poliuretano se mezclaron en las cantidades indicadas con el correspondiente reticulante, el disolvente y dado el caso el catalizador, se homogeneizaron a 2000 rpm durante 2 minutos y entonces se ajustaron añadiendo agua destilada a un tiempo de vertido en vaso DIN 4 de 25 segundos.

(Cantidades en g)	2a	2b	2c
Disolución de poliuretano 7)	38,5		
Disolución de poliuretano 8)		63	
Disolución de poliuretano 1)			72,2
Disolución de molibdato de litio al 5%	0,2	--	--
Reticulante I)		26,9	26,9
Reticulante II)	34,5	--	--

Diluido con acetato de 3-metoxi-n-butilo	8,6	6,7	6,7
Segundos de péndulo después de 30' de secado a 60°C y 2h a TA	--	26 s	62 s
Segundos de péndulo después de 1d de secado a TA	--	93 s	96 s
Segundos de péndulo después de 2d de secado a TA	--	132 s	161 s
Segundos de péndulo después de 5d de secado a TA	--	162 s	158 s
Segundos de péndulo después de 7d de secado a TA	--	159 s	155 s
Transparencia de película (en todas las condiciones de secado)	transparente	transparente	transparente
Impresión óptica de la laca transparente - Relleno	excelente	excelente	excelente
Impresión óptica de la laca transparente - Nivelación	muy buena	muy buena	muy buena
Impresión óptica de la laca transparente - Alteraciones superficiales	ninguna	ninguna	ninguna

5

Aunque se trata de formulaciones de lacas transparentes muy sencillas, sin aditivo alguno, se obtuvieron recubrimientos con excelentes propiedades ópticas de película, en especial en lo relativo al relleno, nivelación y alteraciones superficiales. La incorporación del endurecedor no fue problemática, se obtuvieron películas totalmente transparentes sin velo o turbiedad y muy elevada dureza, medida en segundos de péndulo de aprox. 160 s.

3) Ensayo como laca transparente en combinación con distintos reticulantes de poliisocianato hidrófobos

La disolución de poliuretano 1) se mezcló en las cantidades indicadas con el correspondiente reticulante, se homogeneizó a 2000 rpm durante 2 minutos y entonces se ajustó añadiendo agua destilada a un tiempo de vertido en vaso DIN 4 de 25 segundos.

(Cantidades en g)	3a	3b
Disolución de poliuretano 1)	72,2	72,2
Reticulante III)	32,1	
Reticulante IV)		28,9
Relación NCO / OH	1,5	1,5
Segundos de péndulo después de 1d de secado a TA	42 s	48 s
Segundos de péndulo después de 30' de secado a 60°C y 4h a TA	110 s	42 s
Segundos de péndulo después de 30' de secado a 60°C y 1 día a TA	136 s	82 s
Transparencia de película	transparente	transparente
Impresión óptica de la laca transparente - Relleno	excelente	excelente
Impresión óptica de la laca transparente - Nivelación	muy buena	muy buena
Impresión óptica de la laca transparente - Alteraciones superficiales	ninguna	ninguna

10

Aunque se trata de formulaciones de lacas transparentes extremadamente sencillas, sin aditivo ni disolvente adicional alguno, se obtuvieron recubrimientos con excelentes propiedades ópticas de película, en especial en lo relativo al relleno, nivelación y defectos superficiales.

La incorporación de los endurecedores no fue problemática, se obtuvieron películas totalmente transparentes sin velo o turbiedad y buenos valores de dureza. Fue especialmente notable la muy buena compatibilidad con el reticulante III), un trímero de HDI de alta viscosidad cuyo uso en combinación con dispersiones acuosas habituales conducen por regla general a películas más o menos turbias con valores de brillo insuficientes. Tampoco el acetato de butilo contenido en ese endurecedor muestra influencias negativas. Al usar dispersiones comerciales usuales en combinación con reticulantes que contienen acetato de butilo se ve muy frecuentemente un efecto espesante que puede ir hasta la formación de partículas de gel. Por consiguiente tales reticulantes, que se utilizan frecuentemente en sistemas de poliuretano 2C que contienen disolvente, pueden utilizarse en sistemas de PUR 2C acuosos solo en casos excepcionales, y entonces por regla general solo en combinación con otros reticulantes.

5

10 **4) Ensayo como laca de cubierta pigmentada en combinación con un reticulante hidrófilo:**

(Cantidades en g)	4a	4b	4c	4d
Disolución de poliuretano 7)	66,3			
Disolución de poliuretano 4)		80,7		
Disolución de poliuretano 9)			82,8	
Disolución de poliuretano 19)				80,7
Surfinol BC 104 (al 50%) (coadyuvante de humectación; Air Products)	2,2	2,3	2,3	2,3
Borchigel PW25 (al 25%) (espesante; Borchers GmbH)	0,3	0,3	0,3	0,3
Baysilone 3468 (al 10% en acetato de metoxipropilo) (Borchers GmbH)	1,8	2	2	2
Dióxido de titanio Tronox RK-B-4 (Kerr-McGee Pigments)	43,4	46,9	47,6	46,9
Borchigen SN 95 (aditivo dispersante; Borchers GmbH)	5,2	5,6	5,7	5,6
<i>Mezcla de 45 min en un dispersor Scandex</i>				
Adición de reticulante II (al 100%)	34,6	34,6	34,6	34,6
diluido con Butoxil (acetato de 3-metoxi-butanol)	8,7	8,7	8,7	8,7
<i>mezclado 2 minutos a 2000 rpm en una Ultraturrax</i>				
Adición de agua destilada para un tiempo de vertido de 24 s en vaso DIN 4 nº DIN 53211	55	49	45	55
Valor del pH	7	7	6,9	7
Materia sólida de la laca de cubierta lista para pulverización	52%	51%	52%	50%
Dureza pendular (s) según DIN 53157 tras 1d de secado a TA	42 s	71 s	66 s	52 s
Dureza pendular (s) tras 2d de secado a TA	82 s	100 s	116 s	88 s
Dureza pendular (s) tras 3d de secado a TA	95 s	121 s	118 s	93 s
Dureza final (s) tras 30 min de secado a 60°C + 7 días a TA	111 s	141 s	156 s	139 s
Elasticidad (profundidad Erichsen en mm) según DIN 53157	10 mm	10 mm	9 mm	9 mm

ES 2 393 689 T3

Ensayo de 5 min con productos químicos después de 7 días de secado a TA (gasolina súper / acetato de metoxipropilo / xileno / etanol) *	1/0/0/1	1/0/0/3	1/0/1/2	1/1/0/2
Resistencia al agua tras 30 min de secado a 60°C y 7 días a TA **	1	2	2	2
Brillo (ángulo de 20° según Gardner) tras secado a TA	79	86	83	73
Brillo (ángulo de 20°) tras 30 min de secado a 60°C	79	82	81	73
Impresión óptica de la laca transparente - Relleno	excelente	excelente	excelente	muy buena
Impresión óptica de la laca transparente - Alteraciones superficiales	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna
* Valoración de la resistencia a productos químicos de 0 a 5, 0 = mejor valor; 5 = peor valor 0 = sin cambios / 1 = reblandecimiento ligero, reversible / 2 = reblandecimiento reversible / 3 = enturbiamiento reversible / 4 = disuelta / 5 = desprendida				

5

Las lacas de cubierta pigmentadas basadas en las disoluciones acuosas de poliuretanos conforme a la invención y un reticulante hidrófilo conducen a recubrimientos con muy buenas propiedades mecánicas, p.ej. en dureza y elasticidad, muy buenas propiedades de resistencia y en conjunto excelentes propiedades ópticas de película, en especial en lo relativo a relleno, óptica de película, enturbiamiento o velo y alteraciones superficiales. Los valores de turbiedad (haze) se encuentran por regla general en solamente el 20%.

5) Ensayo como laca de cubierta pigmentada en combinación con un reticulante hidrófobo de alta viscosidad:

(Cantidades en g)	5a	5b	5c	5d	5e
Disolución de poliuretano 7)	66,3				
Disolución de poliuretano 4)		80,7			
Disolución de poliuretano 9)			82,8		
Disolución de poliuretano 5)				82,8	
Disolución de poliuretano 19)					80,7
Surfinol BC 104 (forma de suministro al 50%), (coadyuvante de humectación; Air Products)	2,2	2,3	2,3	2,3	2,3
Borchigel PW25 (forma de suministro al 25%), (espesante; Borchers GmbH)		0,3	0,3	0,3	0,3
Baysilone 3468 (al 10%)	1,7	1,8	1,8	1,8	1,8
Dióxido de titanio Tronox RK-B-4 (Kerr-McGee Pigments)	40	43,5	44,2	44,2	43,5
Borchigen SN 95 (aditivo dispersante; Borchers GmbH)	4,8	5,2	5,3	5,3	5,2
<i>Mezcla de 45 min en un dispersor Scandex</i>					
Adición de reticulante VI (al 100%)	28,9	28,9	28,9	28,9	28,9

ES 2 393 689 T3

diluido con Butoxil (acetato de 3-metoxi-butanol)	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
<i>mezclado 2 minutos a 2000 rpm en una Ultraturrax</i>					
Adición de agua destilada para un tiempo de vertido de 24 s en vaso DIN 4	46	40	41	36	44
Valor del pH	7	7	7	6,7	7
Materia sólida de la laca de cubierta lista para pulverización	53%	53%	53%	53%	52%
Tiempo de vertido DIN 4	0h	24 s	24 s	24 s	24 s
	1h	25 s	22 s	25 s	60 s
	2h	26 s	22 s	25 s	> 60 s
Segundos de péndulo después de 1d de secado a TA	18 s	62 s	88 s	56 s	62 s
Segundos de péndulo después de 2d de secado a TA	125 s	102 s	171 s	104 s	95 s
Segundos de péndulo después de 3d de secado a TA	132 s	98 s	160 s	99 s	85 s
Segundos de péndulo después de 7d de secado a TA	155 s	116 s	171 s	114 s	109 s
Dureza final en segundos de péndulo tras 30 min de secado a 60°C y 7 días a TA	150 s	168 s	191 s	159 s	172 s
Ensayo de 5 min con productos químicos después de 30 min de secado a 60°C + 7 días a TA (gasolina súper / acetato de metoxipropilo /xileno / etanol) *	1/0/0/1	0/0/0/2	0/1/0/2	1/0/0/3	0/0/0/2
Resistencia al agua tras 30 min de secado a 60°C y 7 días a TA **	1	1	1	1	1
Brillo (ángulo de 20°) tras secado a TA	81	76	86	84	86
Brillo (ángulo de 20°) tras 30 min de secado a 60°C	81	81	86	88	83
Impresión óptica de la laca transparente - Relleno	excelente	excelente	excelente	excelente	excelente
Impresión óptica de la laca transparente - Alteraciones superficiales	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna
* Valoración de la resistencia a productos químicos de 0 a 5; 0 = mejor valor; 5 = peor valor ** Valoración de la resistencia al agua de 0 a 5; 0 = mejor valor; 5 = peor valor 0 = sin cambios / 1 = reblandecimiento ligero, reversible / 2 = reblandecimiento reversible / 3 = enturbiamiento reversible / 4 = disuelta / 5 = desprendida					

5 El ensayo de las disoluciones acuosas de poliuretanos conforme a la invención en combinación con un reticulante VI) hidrófobo de alta viscosidad conduce a sobresalientes resultados en lo referente a dureza de la película, propiedades de resistencia y en especial en las propiedades ópticas de película como p.ej. relleno y brillo. La falta de modificación hidrófila del reticulante actúa positivamente sobre las propiedades de resistencia.

Con un reticulante hidrófobo se obtienen valores de brillo (a 20°) claramente superiores al 80%, con dispersiones según el estado de la técnica no era posible, en especial si se utilizan solo pequeñas cantidades de disolvente orgánico y ninguna técnica de mezcla especial o costosa. Por regla general con el uso exclusivo de reticulantes hidrófobos se obtienen recubrimientos o lacas solo más o menos turbios que no satisfacen las exigencias técnicas.

6) Ensayo como laca transparente en condiciones de secado al horno en combinación con un reticulante hidrófobo

5 Las disoluciones acuosas de poliuretano 18), 20) y 22) se mezclaron con el endurecedor hidrófobo IV (al 90% en acetato de metoxipropilo), utilizándose 10% de exceso de grupos isocianato. Tras diluir con agua destilada se extendieron películas sobre placas de vidrio y después de 10 minutos de ventilación a temperatura ambiente se endurecieron durante 30 min a 140°C. Tras el enfriamiento de las películas se comprobó mediante un ensayo de frotamiento con MIBK (metilisobutilcetona) la reticulación.

Se evaluó el aspecto de/los daños en las películas tras 100 dobles pasadas con un tampón de algodón impregnado con MIBK.

	Cambios en el ensayo de frotamiento con MIBK
Disolución de poliuretano 18)	Sin cambios
Disolución de poliuretano 20)	Sin cambios
Disolución de poliuretano 22)	Sin cambios

10

7) Ensayo a temperatura de endurecimiento elevada como laca transparente con una mezcla de un reticulante hidrófilo y un reticulante hidrófobo

15 Las disoluciones acuosas de poliuretano 10), 11) 16) y 17) se mezclaron con una mezcla 1:1 del reticulante hidrófobo VI) y el reticulante hidrófilo V), utilizándose 10% de exceso de grupos isocianato. Tras diluir con agua destilada se extendieron películas sobre placas de vidrio y después de 10 minutos de ventilación a temperatura ambiente se endurecieron durante 30 min a 110°C. Tras el enfriamiento de las películas se comprobó mediante un ensayo de frotamiento con MIBK (metilisobutilcetona) la reticulación.

Se evaluó el aspecto de/los daños en las películas tras 100 dobles pasadas con un tampón de algodón impregnado con MIBK.

	Cambios en el ensayo de frotamiento con MIBK
Disolución de poliuretano 10)	Sin cambios
Disolución de poliuretano 11)	Reblandecimiento reversible
Disolución de poliuretano 16)	Sin cambios
Disolución de poliuretano 17)	Sin cambios

20

Una reticulación de las disoluciones acuosas de poliuretanos conforme a la invención en condiciones de secado al horno fue igualmente posible, obteniéndose también de este modo lacas muy bien reticuladas con propiedades ópticas de película muy buenas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de disoluciones acuosas de poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea con contenidos de grupos hidroxilo de 2 a 10% en peso y contenidos de grupos urea (calculados como -NH-CO-NH) que proceden de aminoalcoholes con un grupo amino primario o secundario y al menos un grupo hidroxilo de 3 a 20% en peso, referidos respectivamente al poliuretano hidroxifuncional que contiene grupos urea, en el que en primer lugar se preparan prepolímeros NCO-funcionales mediante una reacción en una o dos etapas de
- a) al menos un agente de hidrofiliación hidroxil- y/o aminofuncional con al menos un grupo ácido o la sal de un grupo ácido o al menos un grupo amino terciario o la sal de un grupo amino terciario,
 - b) al menos un poliol
 - c) al menos un poliisocianato
 - d) dado el caso otros compuestos hidroxil- y/o aminofuncionales distintos de los compuestos de los componentes a), b) y e)
- y estos entonces se hacen reaccionar
- e) con un componente aminoalcohol de aminoalcoholes con un grupo amino primario o secundario y al menos un grupo hidroxilo, ascendiendo la proporción de aminoalcoholes con un grupo amino secundario referida a la cantidad total del componente e) a al menos 60% en peso
- y los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea así obtenidos
- f) se disuelven en agua, haciéndose reaccionar antes o durante del proceso de disolución en agua los grupos ácido o amino terciario de los agentes de hidrofiliación a) con un agente de neutralización.
- presentando las disoluciones acuosas de poliuretanos un contenido de materia sólida de 55 a 75% en peso.
2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque el componente de poliisocianato utilizado en c) está constituido por
- c1) 27 a 73% en peso de al menos un isocianato difuncional seleccionado del grupo de hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno y 4,4'-diisocianatod ciclohexilmetano y
 - c2) 73 a 27% en peso de al menos un poliisocianato basado en hexametilendiisocianato con en promedio más de 2 grupos isocianato con unidades estructurales uretdiona, biuret, isocianurato, alofanato, carbodiimida, iminooxadiazindiona, oxadiazintriona, uretano y/o urea.
3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en el componente e) se utilizan exclusivamente aminoalcoholes con exclusivamente un grupo amino secundario y 1 ó 2 grupos hidroxilo.
4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea antes de la dispersión en agua están presentes como dispersión no acuosa en un disolvente orgánico.
5. Disoluciones acuosas de poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea que puedan obtenerse por un procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Disoluciones acuosas conforme a la reivindicación 5, caracterizadas porque son estables a la congelación.
7. Sistemas de poliuretano que contienen como componente A) disoluciones acuosas conforme a la reivindicación 5 ó 6.
8. Sistemas de poliuretano conforme a la reivindicación 7, caracterizados porque adicionalmente contienen poliisocianatos B) que dado el caso están modificados hidrófilamente.
9. Sistemas de poliuretano conforme a la reivindicación 8, caracterizados porque en B) se utilizan exclusivamente reticulantes de poliisocianato hidrófobos basados en hexametilendiisocianato.

10. Poliuretanos que puedan obtenerse usando sistemas de poliuretano conforme a una de las reivindicaciones 7 a 9.
 11. Poliuretanos conforme a la reivindicación 10, caracterizados porque se trata de lacas aplicadas en una o varias capas, agentes de recubrimiento, sellantes, tintas, tintas de impresión, encolantes, adhesivos y diluyentes reactivos.
- 5 12. Substratos recubiertos con poliuretanos conforme a la reivindicación 10 u 11.