

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 292**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/78 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2009 E 09733602 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 2271686**

54 Título: **Disoluciones acuosas de poliuretano**

30 Prioridad:

18.04.2008 EP 08007569

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.02.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BLUM, HARALD y
MÜLLER, HEINO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 396 292 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

5 La presente invención se refiere a sistemas de poliuretano de un componente de nuevo tipo basados en poliuretanos solubles en agua o en sus disoluciones acuosas, así como al uso.

10 Los aglutinantes acuosos basados en dispersiones de poliuretano son desde hace largo tiempo estado de la técnica conocido y están descritos por ejemplo 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).

15 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 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.

20 El documento DE-A 4337961 describe lacas acuosas que contienen resina de poliuretano diluible con agua que pueden prepararse por reacción de poliisocianato, componentes hidrofílicos, dado el caso poliolésteres o poliésteres y dado 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
25 ejemplos a 160°C) dispersiones de poliuretano autorreticulantes, es decir dispersiones en las que en una molécula están contenidos tanto grupos hidroxilo como también grupos isocianato bloqueados, con contenidos de 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
30 solo bajos.

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
35 como agente de hidrofílicación ácido dimetilolpropiónico neutralizado. Los poliuretanos dispersables en 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 conduce a la incorporación del compuesto hidrofílico a través de 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 pastosas de poliuretanourea y poliésteres para la formulación de pastas de pigmentos para la incorporación en agentes de recubrimiento acuosos. Las resinas pastosas de poliuretanourea diluibles con agua descritas son productos de reacción de poliol, componente de hidrofílicación, poliisocianato e hidroxiamina y contienen además de esto un componente polioléster adicional. Son monoaminas hidroxifuncionales adecuadas tanto aminas con grupos amino primarios como
55 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.

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.

Sin embargo es problemático en sistemas dispersos como los del tipo anteriormente mencionado que para la formación de la película propiamente dicha en el proceso de recubrimiento 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.

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

Ha sido pues objetivo de la presente invención proporcionar sistemas acuosos de poliuretano de un componente con propiedades de filmogénesis mejoradas que cumplan las exigencias anteriormente indicadas y que sean adecuadas para recubrimientos ópticamente impecables con perfil de propiedades ventajoso, por ejemplo para aplicaciones en el campo de las lacas de secado al horno.

Se ha encontrado ahora que esto puede conseguirse mediante poliuretano-poliureas solubles en agua de nuevo tipo o sus disoluciones.

Son por consiguiente objeto de la presente invención disoluciones acuosas de poliuretano que contienen al menos

A) poliuretanos hidroxifuncionales solubles en agua 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 o sus disoluciones acuosas y

B) reticulantes que no contienen grupos isocianato libres y que dado el caso están hidrofílicos y

C) dado el caso otros oligómeros o polímeros dado el caso hidroxifuncionales disueltos o dispersados en medio acuoso o disueltos en medio orgánico.

Los sistemas de poliuretano de un componente conforme a la invención son estables en el almacenamiento durante un largo periodo de tiempo a temperatura ambiente y por regla general también a hasta 40 o también 50°C.

Son temperaturas de endurecimiento típicas de 70 a 250°C, preferiblemente de 90 a 180°C.

Las propiedades finales y también la velocidad de endurecimiento y también la estabilidad en el almacenamiento pueden influirse mediante la adición de catalizadores. Son catalizadores básicamente adecuados p.ej. aminas terciarias como diazabicliclononano, diazabicliclundecano, trietilamina, etildiisopropilamina, compuestos metálicos basados en estaño, como 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 en materia sólida de la formulación endurecedora.

Preferiblemente tales disoluciones de poliuretano de un componente conforme a la invención contienen

A) de 30 a 98% en peso de los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea esenciales en la invención o de sus disoluciones

B) de 2 a 70% en peso de reticulantes de poliisocianato que presentan grupos isocianato bloqueados, dado el caso modificados hidrófilamente y/o reticulantes de resina amino o urea y

C) de 0 a 65% en peso de otros oligómeros o polímeros dado el caso hidroxifuncionales disueltos o dispersados en medio acuoso u orgánico,

totalizando los datos de porcentajes el 100% en peso y estando referidos al contenido en materia sólida de la formulación.

Con especial preferencia tales sistemas de poliuretano de un componente conforme a la invención contienen

de 45 a 95% en peso del componente A),

5 de 5 a 55% en peso del componente B),

de 0 a 50% en peso del componente C),

totalizando los datos de porcentajes el 100% en peso y estando referidos al contenido en materia sólida de la formulación.

10 Los poliuretanos hidroxifuncionales solubles en agua que contienen grupos urea esenciales en la invención pueden obtenerse por preparación de prepolímeros NCO-funcionales por reacción de

a) al menos un agente de hidrofiliación hidroxi- 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

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

y reacción de estos

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,

20 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.

25 Los poliuretanos esenciales en la invención pueden utilizarse también en forma de sus disoluciones acuosas en el componente A).

Estos pueden obtenerse preparando en primer lugar prepolímeros NCO-funcionales por reacción de

a) al menos un agente de hidrofiliación hidroxi- 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

30 c) al menos un poliisocianato

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

y estos entonces

35 e) se hacen reaccionar 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 del 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.

40 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.

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.

5 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, 10 taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, ácido 6-aminobenzoico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido aminoacético, un producto de adición de IPDA, hexametildiamina 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 NaHSO_3 , 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 15 indicados y dado el caso también otros agentes de hidrofiliación.

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.

20 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.

25 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

30 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.

35 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 discrecionales entre sí pero también dado el caso en mezclas con otros polioles como parte de b).

40 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.

45 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 cutilización de catalizadores de esterificación habituales como ácido para-toluenosulfónico, dilaurato de dibutilestano, HCl, cloruro de estaño-II, etc., preferiblemente conforme al principio de una 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 50 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 adípico, ácido sebáico, ácido subérico, ácido succínico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, ácido 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.

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 tricloclodecanodimetanol, 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/o 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).

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.

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.

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, dietiloctanodiol 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-hidroxipropílico de ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropiónico, trimetiloletano, trimetilolpropano o glicerina.

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.

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 son de mencionar los carbonatos polímeros del 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, TCD-diol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 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.

Son poliéteres 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 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 los alcoholes, aminoalcoholes y aminas del estado de la técnica conocidos, como los descritos en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, volumen 19, 4ª edición, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1980, pag. 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.

- 5 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.

- 10 Como otros polioles pueden utilizarse poliamidalcoholes terminados en hidroxilo, poliolefinas terminadas en hidroxilo basadas en etileno, propileno, isopreno y/o butadieno y poliacrilatodiolos 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.

- 15 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 discrecionales que presenten al menos dos grupos isocianato libres por molécula.

- 20 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.

- 25 Son ejemplos de tales diisocianatos tetrametilendiisocianato, metilpentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, 4,4'-diisocianatodieciclohexilpropano-(2,2), 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,2'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano, p-xililendiisocianato, p-isopropilidendiisocianato, así como mezclas constituidas por estos compuestos.

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

- 35 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, iminoxadiazindiona y/o oxadiazintriona, como los que pueden obtenerse de modo conocido de por sí por modificación de diisocianatos sencillos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos.

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

- 40 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) de 0 a 95% en peso de al menos un isocianato difuncional del grupo de hexametilendiisocianato, isofofondiisocianato, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano, 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno y

- 45 c2) de 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, iminoxadiazindiona, oxadiazintriona, uretano y/o urea.

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

c1) de 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'-diisocianatodidiciclohexilmetano y

5 c2) de 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, oxadiazintrona, 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.

10 Pueden ser compuestos del componente d) adecuados que dado el caso se couitlicen: 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'-
15 didiciclohexilmetanodiamina, poli(óxidos de etileno) o poli(óxidos de propileno) aminofuncionales 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 M (Huntsman Corp. Europe, Bélgica), poli(óxidos de etileno) y poli(óxidos de propileno) aminofuncionales, igualmente adecuados, pero menos
20 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;
25 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.

30 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.

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, metacrilato 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.

45 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-metiletanolaminna, N-etiletanolaminna, diisopropanolamina, N-metilisopropanolamina, N-etilisopropanolamina.

50 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 esenciales en la invención se hacen reaccionar los componentes a), b), c) y dado el caso d) en una síntesis de una o 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 la preparación 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 cutilizados.

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 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, seguida de la reacción de este producto intermedio isocianatofuncional con el componente e), preferiblemente de modo que el componente e) se disponga a 0 a 50°C dado el caso diluido con un disolvente y el producto intermedio isocianatofuncional disuelto se dosifique de modo que la reacción exotérmica permanezca controlable en todo momento. La cantidad de 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, 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.

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.

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.

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.

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, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutylestaño. 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.

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.

Son disolventes adecuados p.ej. acetona, metiletilcetona, metilisobutylcetona, 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.

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 especialmente baja y la dispersión se simplifica.

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 las disoluciones acuosas de poliuretano conforme a la invención.

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.

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 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 muy 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.

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

Los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea esenciales en la invención presentan pesos moleculares 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.

El peso molecular se puede determinar por cálculo conforme a la fórmula:

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

Preferiblemente los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea o sus disoluciones esenciales en 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 poliuretano, pudiendo los grupos OH ser de naturaleza primaria y/o secundaria. Preferiblemente son grupos hidroxilo primarios.

- 5 El índice de ácido de los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea o sus disoluciones esenciales en 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.

- 10 Los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea o sus disoluciones esenciales en 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 acuosas 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.

- 15 En el caso de las disoluciones de los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea esenciales en 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.

- 20 Son resinas reticulantes del componente B) adecuadas p.ej. resinas de amida- y amina-formaldehído, resinas fenólicas, resinas aldehídicas y cetónicas, como p.ej. resinas de fenol-formaldehído, resoles, resinas de furano, resinas de urea, resinas de ésteres de ácido carbámico, resinas de triazina, resinas de melamina, resinas de benzoguanamina, resinas de cianamida, resinas de anilina, como las descritas a modo de ejemplo en "Lackkunstharze", H. Wagner, H.F. Sarx, Carl Hanser Verlag Munich, 1971. Se describen productos de condensación de melamina- o urea-formaldehído diluibles con agua o dispersables en agua adecuados p.ej. en D.H. Solomon, The Chemistry of Organic Filmformers, pág. 235 y sigs., John Wiley Sons, Inc., Nueva York 1967. Otros aminoplásticos reticulantes que pueden ser igualmente adecuados se describen en "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), vol. 14/2, parte 2, 4ª ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, pág. 319 y sigs. Una descripción amplia de resinas reticulantes de amina y amida básicamente adecuadas así como una visión general sobre proveedores y nombres de productos las dan D. Stoye, W. Freitag en "Lackharze, Chemie, Eigenschaften und Anwendungen" (resinas de lacas, química, propiedades y aplicaciones), Carl Hanser Verlag Munich Viena 1996, pág. 104 y sigs.

En una forma de realización preferida se utiliza exclusivamente al menos una resina reticulante amino o de urea.

- 35 Son resinas reticulantes del componente B) igualmente bien adecuadas poliisocianatos bloqueados, por ejemplo basados en hexametildiisocianato, bis-(4-isocianatociclohexano)-metano, 1,3-diisocianatobenceno, tetrametildiisocianato, metilpentameten-diisocianato, dodecametildiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, 4,4'-diisocianatodieciclohexilpropano-(2,2), 1,4-diisocianatobenceno, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,2'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano, p-xililendiisocianato, p-isopropilendiisocianato, 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, p-xililendiisocianato y $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o p-xililendiisocianato, así como mezclas compuestas por estos y también otros compuestos isocianatos.

Naturalmente también es posible y por regla general también ventajoso utilizar poliisocianatos de mayor funcionalidad basados en los poliisocianatos mencionados a modo de ejemplo conocidos de por sí en la química de los poliuretanos con estructura uretdiona, carbodiimida, alofanato, isocianurato, uretano, iminooxadiazindiona, oxadiazintriona, y/o biuret como resinas reticulantes bloqueadas en el componente B.

- 45 Pueden ser agentes de bloqueo adecuados para los reticulantes de poliisocianato: monoalcoholes como metanol, etanol, butanol, hexanol, alcohol bencílico, oximas como acetoxima, metiletilcetoxima, lactamas como caprolactama, fenoles, compuestos con CH ácido como ésteres acetoacéticos o ésteres del ácido malónico como malonato de dietilo, dimetilpirazol, aminas como terc-butilbencilamina, triazol, dimetiltriazol, diciclohexilamina, diisopropilamina. Pueden utilizarse también mezclas de los agentes de bloqueo mencionados y también otros.

- 50 Son agentes de bloqueo preferidos dimetilpirazol, butanona oxima, caprolactama, éster del ácido malónico, terc-butilbencilamina, triazol y mezclas de los agentes de bloqueo mencionados, dado el caso también con otros.

Con especial preferencia el agente de bloqueo está compuesto en al menos el 50% por dimetilpirazol.

En una forma de realización preferida se utiliza exclusivamente al menos una resina reticulante que presenta grupos

NCO bloqueados.

Los reticulantes de poliisocianato B) que contienen grupos isocianato bloqueados pueden contener además otros componentes estructurales como p.ej. dioles, trioles, poliolésteres, polioléteres, poliolcarbonatos y diaminas, también componentes hidrofílicos, por ejemplo del tipo no iónico indicado en la descripción del componente hidrofílico

5 d) basados en poliéteres mono- o dihidroxifuncionales como poli(óxido de etileno)éteres mono- o dihidroxifuncionales, poli(óxido de propileno/óxido de etileno)éteres 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, o/y agentes de hidrofílicación iónicos con al menos un grupo reactivo con isocianato, como p.ej. grupos amino y/o grupos hidroxilo primarios o secundarios así como al menos un grupo ácido como p.ej. grupo ácido

10 carboxílico o sulfónico y/o sus sales formadas por adición de agentes de neutralización.

Son igualmente adecuados los agentes de hidrofílicación iónicos ya mencionados en a) como 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

15 dihidroxisuccínico, ácido hidroxipivalico, 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, hexametildiamina 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

20 sódico a buteno-2-diol-1,4, polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO_3 , p.ej. descrito en el documento DE-A 2 446 440 (páginas 5-9, fórmula I-III) o las sales de los agentes de hidrofílicación descritos, así como mezclas de los agentes de hidrofílicación descritos así como mezclas de los agentes de hidrofílicación indicados y dado el caso también otros.

Son compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferidos aquellos que cuentan con grupos carboxi o carboxilato y/o sulfonato.

25

Son agentes de hidrofílicación 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 hidroxipivalico.

Los grupos ácido libres representan grupos "potencialmente iónicos", mientras que en los grupos de tipo salino obtenidos por neutralización con agentes de neutralización, grupos carboxilato o sulfonato, se trata de grupos iónicos.

30

Los poliisocianatos anteriormente indicados para B) adecuados presentan un contenido de NCO de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 8 a 30% en peso, referido al contenido de sólidos. Pueden diluirse dado el caso con un disolvente dado el caso miscible con agua, pero inerte frente a isocianatos.

También es posible combinar distintos tipos de reticulantes B) como p.ej. una resina reticulante amino con un poliisocianato bloqueado o dos o mas diisocianatos y/o poliisocianatos que dado el caso pueden estar hidrofílicos. Son igualmente posibles otras combinaciones de los reticulantes mencionados a modo de ejemplo, dado el caso también con otros reticulantes, como p.ej. con reticulantes de poliisocianato con grupos isocianato libres.

35

Los reticulantes B) son en combinación con los poliuretanos o sus disoluciones esenciales en la invención del componente A) suficientemente estables en el almacenamiento a temperatura ambiente y temperatura ligeramente elevada (p.ej. hasta 50°C) y reaccionan tras la aplicación a temperatura elevada (> 70°C, preferiblemente > 90°C), tras disociación del agente de bloqueo con reacción de los grupos isocianato entonces liberados con los grupos hidroxilo, p.ej. con formación de recubrimientos reticulados. La densidad de reticulación puede controlarse en amplios límites mediante el establecimiento de la cantidad de grupos reactivo. Es igualmente posible una

40 sobrerreticulación por adición de cantidades de reticulante en exceso que una subreticulación al utilizar cantidades de reticulante en defecto. Por consiguiente puede influirse sobre efectos especiales familiares para el técnico en la materia, p.ej. en lo referente a la adherencia, la dureza, la resistencia del recubrimiento.

45

Si una dispersión o una disolución en agua contiene suficientes cantidades de grupos hidrófilos en los reticulantes B), los componentes A) y B) pueden mezclarse entre sí hasta momentos discrecionales dado el caso con adición de agua. Entonces no es precisa para el reticulante B) una acción que potencie la dispersión o la disolución del componente A).

50

Si el componente reticulante B) tiene solo pocos o incluso ningún grupo hidrófilo, entonces B) o bien se prepara in situ en presencia del componente A – antes de dispersar los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea esenciales en la invención en agua – o bien se añade a los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen

grupos urea esenciales en la invención del componente A), de modo que se ejerce sobre el reticulante B) una acción que posibilita la dispersión o la disolución.

En el componente C) pueden utilizarse también dispersiones basadas en poliésteres, poliuretanos, poliepóxidos, poliéteres, poliamidas, polisiloxanos, policarbonatos, epoxiacrilatos, polimerizados, poliesteracrilatos, poliuretano-

5 poliacrilatos y/o poliacrilatos, que contengan grupos insaturados, como grupos polimerizables insaturados.

También pueden añadirse a la mezcla dispersiones p.ej. basadas en poliésteres, poliuretanos, poliepóxidos, poliéteres, poliamidas, polivinilésteres, poliviniléteres, polisiloxanos, policarbonatos, polimerizados y/o poliacrilatos, que contengan igualmente grupos funcionales como p.ej. grupos hidroxilo. De este modo pueden combinarse p.ej. dos polímeros acuosos hidroxifuncionales distintos, p.ej. las disoluciones acuosas de poliuretanos con contenidos de

10 grupos hidroxilo relativamente elevados mas bien de bajo peso molecular conforme a la invención y dispersiones poliméricas, p.ej. basadas en poliacrilatos 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.

También pueden añadirse a la mezcla dispersiones basadas en poliésteres, poliuretanos, poliepóxidos, poliéteres, poliamidas, polisiloxanos, poliviniléteres, polibutadienos, poliisoprenos, clorocauchos, policarbonatos, polivinilésteres, poli(cloruros de vinilo), polimerizados, poliacrilatos, poliuretano-poliacrilatos, 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, influir en el secado físico, acelerándolo p.ej., o efectuarse una elastificación o también un ajuste de la adherencia.

15

Es también posible preparar y utilizar mezclas de las disoluciones de poliuretano esenciales en la invención con otras dispersiones, que contengan más de una de las dispersiones mencionadas anteriormente a modo de ejemplo.

20

Igualmente pueden ser adecuados para la combinación con las dispersiones conforme a la invención los llamados diluyentes reactivos, compuestos de baja viscosidad con grupos insaturados, como p.ej. bisacrilato de hexanodiol, trisacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, bisacrilatos de diepóxidos basados en bisfenol A.

25

Los sistemas de PUR conforme a la invención son básicamente para el recubrimiento, lacado, tratamiento y sellado de distintos sustratos, en especial metales, madera, cerámica, piedra, hormigón, bitumen, fibras rígidas, vidrio, porcelana, plásticos, cuero y/o textiles del tipo más distinto. Son de aplicación en o como lacas, agentes de recubrimiento, sellantes, tintas, tintas de impresión, encolantes, adhesivos, diluyentes reactivos.

Se obtienen así preferiblemente lacas y agentes de recubrimientos que se distinguen por una muy buena procesabilidad, resistencia y también estabilidad a la congelación y dan recubrimientos con sobresaliente óptica de película y nivelación, menor propensión a la formación de picaduras, buenas propiedades de resistencia y un nivel de dureza/elasticidad equilibrado.

30

La preparación de los sistemas de PUR conforme a la invención se realiza por mezclado los componentes A) a C). 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 disolvedor, mediante equipos de mezcla forzada, mediante molinos de bolas o perlas, mediante mezcladores estáticos, etc.

35

Para conseguir efectos especiales es también posible añadir en la preparación de las disoluciones acuosas o combinaciones de aglutinantes conforme a la invención las cantidades necesarias de coadyuvantes habituales en la industria de lacas y barnices, como p.ej. 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.

40

45

Ejemplos

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:

50

Desmophen® C 2200 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), polidíolcarbonato alifático con grupos terminales hidroxilo, peso molecular 2000 g/mol, índice de OH 56 mg de KOH/g de sustancia

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

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

Desmophen® 2028 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), polidíoléster 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 sustancia

Poliéster P200H (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), polidíoléster 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 sustancia

Poliéster P200A (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), polidíoléster basado en anhídrido de ácido ftálico y etilenglicol con grupos terminales hidroxilo, peso molecular 2000 g/mol, índice de OH 56 mg de KOH/g de sustancia

Poliéster PE400HN (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), polidíoléster basado en anhídrido de ácido adípico, 1,6-hexanodiol y neopentilglicol con grupos terminales hidroxilo, peso molecular 4000 g/mol, índice de OH 28 mg de KOH/g de sustancia

MPEG 750: Metoxipolietilenglicol, peso molecular 750 g/mol (p.ej. Pluriol® 750, BASF AG, Alemania)

Desmophen® 3600 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), polidíol(óxido de propileno) con grupos terminales hidroxilo, peso molecular 2000 g/mol, índice de OH 56 mg de KOH/g de sustancia

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® N3300. 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 el contenido de NCO fue $\leq 0,1\%$. 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.

Disolución de poliuretano 2)

Se diluyó una mezcla de 368 g de poliéster PE400HN y 35,4 g de ácido dimetilolpropiónico con 354 g de acetona y se mezcló a 40°C con una mezcla de 153 g de isoforondiisocianato y 269 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó el contenido de NCO teórico del 7,3%. Esta disolución de producto intermedio isocianatofuncional se diluyó con 321 g de acetona y entonces se añadió agitando a una mezcla dispuesta a temperatura ambiente de 65,2 g de dietanolamina, 91,4 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 de un poliuretano hidroxifuncional. Tras añadir 21,2 g de dimetiletanolamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo 1000 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 10,7% en peso y un contenido de grupos hidroxilo de 4,3% en peso (respectivamente referidos al contenido de materia sólida), un contenido de materia sólida de 53% en peso y una viscosidad de 2500 mPas. La disolución acuosa de poliuretano transparente estaba prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 6,8.

Disolución de poliuretano 3)

Se diluyó una mezcla de 8,4 g de neopentilglicol, 300 g de Desmophen® 2028, 13,5 g de poliéster 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 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó el contenido de NCO teórico 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 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.

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 3000 mPas. La disolución acuosa de poliuretano era transparente, incolora y estaba prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 7,4.

Disolución de poliuretano 4)

Se diluyó una mezcla de 7,5 g de neopentilglicol, 190 g de Desmophen® 2028, 67 g de poliéster PE200H 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 22,1 g de dimetiletanolamina como agente de neutralización se dispersó añadiendo 575 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% 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 60% en peso y una viscosidad de 4200 mPas. La disolución acuosa de poliuretano transparente estaba prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 7,0.

Disolución de poliuretano 5)

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

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.

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

Disolución de poliuretano 6)

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

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 575 g de agua desmineralizada y a continuación se eliminó la acetona por destilación.

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 referido al contenido de materia sólida).

- 5 Este ensayo comparativo muestra los inconvenientes del uso de un aminoalcohol e) 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.

Disolución de poliuretano 7)

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

- 10 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.

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

Disolución de poliuretano 8)

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

- 20 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 continuación se eliminó la acetona por destilación.

- 30 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.

- 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 e) con un grupo amino secundario.

Disolución de poliuretano 9)

- 40 Se diluyó una mezcla de 6,7 g de neopentilglicol, 118,8 g de Desmophen® 2028, 118,8 g de poliéster PE200H 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 hexametildiisocianato y 278 g de Desmodur® N 3300. Se agitó a 60°C hasta que se alcanzó el contenido de NCO teórico 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.

- 50 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 enturbiarse en el almacenamiento, sin embargo esta puede eliminarse de nuevo p.ej. mediante un breve calentamiento ligero. La disolución de poliuretano tenía un contenido de materia sólida de 64% en peso, una viscosidad de 12000 mPas, era incolora y prácticamente exenta de disolvente a un valor del pH de 7,6.

Disolución de poliuretano 10)

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 hexametildiisocianato 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 amoníaco como agente de neutralización se dispersó añadiendo 520 g de agua desmineralizada y se eliminó la acetona por destilación.

- 5
- 10 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.

Disolución de poliuretano 11)

- 15 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.
- 20

- 25 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 12)

- 30 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.
- 35 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.

Disolución de poliuretano 13)

- 40 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.
- 45

- 50 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 14)

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 sobrepasó ligeramente por debajo el contenido de NCO teórico. 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 menor de 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.

Ensayos de aplicación técnica:

Reticulante I): Resina de melamina Cymel 328 (Cytec Industries B. V., Róterdam, Holanda), al 85%

Reticulante II): Bayhydur® VP LS 2310 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), butanonaoxima bloqueada, trómero de hexametilendiisocianato dispersado en agua, aprox. al 38%

Additol XW 395, coadyuvante de nivelación (Cytec Surfaces Specialities, Bruselas, Bélgica)

Surfynol 104E, antiespumante, (Air Products and Chemicals, EEUU)

1) Ensayo de estabilidad a la congelación

a) Las disoluciones acuosas de poliuretano 1) y 13) se sometieron a un ciclo de ultracongelación. En él se congelaron muestras en frascos de vidrio durante 1 hora a -78°C en hielo seco 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.

b) Las disoluciones acuosas de poliuretano 1), 2), 9), 10), 13) y 14) 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.

c) Las dos disoluciones acuosas de poliuretano 1) y 13) 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. Las dos disoluciones soportaron este proceso sin daño alguno, no se pudo observar o medir variación alguna.

Las dispersiones conforme a la invención se diferencian por consiguiente de la mayoría de las dispersiones acuosas, que no soportan una congelación sin daño del producto.

Resultados de ensayos técnicos de lacas

Laca 1) Se mezclaron intensamente 125,9 g de disolución de poliuretano 1), 24 g de reticulante I), 1,79 g de Additol XW 395, 1,79 g de Surfynol 104E, 0,6 g de dimetiletanolamina y 63 g de agua destilada. Se obtuvo una laca acuosa transparente exenta de disolvente con un contenido de materia sólida del 47% y un tiempo de vertido conforme a la norma ISO 5 de 39 s. El valor del pH ascendió a 8,7. La laca transparente era estable en el almacenamiento, tras 10 días de almacenamiento a 40°C la viscosidad ascendió a 37 s, el aspecto de la laca no varió.

Laca 2) Se mezclaron intensamente 126,5 g de disolución de poliuretano 3), 23,5 g de reticulante I), 1,18 g de Additol XW 395, 1,18 g de Surfynol 104E, 0,4 g de dimetiletanolamina y 34 g de agua destilada. Se obtuvo una laca acuosa transparente exenta de disolvente con un contenido de materia sólida del 53% y un tiempo de vertido conforme a la norma ISO 5 de 41 s. El valor del pH ascendió a 8,7. La laca transparente era estable en el almacenamiento, tras 10 días de almacenamiento a 40°C la viscosidad ascendió a 41 s.

Las lacas se ventilaron después de la aplicación durante 10 minutos a temperatura ambiente y luego se secaron al horno durante 30 minutos a 140°C o en una 2ª serie de ensayos durante 30 minutos a 160°C. Se obtuvieron lacas con muy buena nivelación y óptica de película así como con los siguientes resultados de ensayos:

30' a 140°C	Laca 1)	Laca 2)
Dureza pendular s	159	156
Desprendibilidad 1'	0000	3333
Valor de E mm	9,5	9,5

30' a 160°C	Laca 1)	Laca 2)
Dureza pendular s	168	160
Desprendibilidad 1'	0000	0002
Valor de E mm	9,0	9,5
Ensayo de impacto	80/80	>80/>80
Corte reticular	0	0

5 La dureza pendular o amortiguación pendular se midió en segundos de péndulo según König (DIN 53157). Cuanto mayor es el valor mayor es la dureza de la película de laca.

La desprendibilidad se midió mediante sollicitación respectiva de 1 minuto con 4 disolventes distintos:

Valoración:

0 = sin cambios, 1 = reblandecimiento ligero (reversible),

2 = reblandecimiento medio (reversible), 3 = reblandecimiento fuerte,

10 4 = daño en la laca, 5 = laca desprendida

La elasticidad se determinó mediante el ensayo de Erichsen conforme a la norma DIN 53156 y mediante un ensayo de impacto. Cuanto mayor es el valor mayor fue la elasticidad de la laca

El ensayo de corte reticular conforme a la norma DIN 53151 (0 = mejor valor; 5 = peor valor) = 0 da una información sobre la calidad de la adherencia.

15 Las lacas basadas en las disoluciones acuosas de poliuretano conforme a la invención presentan una elevada dureza ya con un endurecimiento a 140°C, con al mismo tiempo una excelente elasticidad. Las propiedades de resistencia, en especial con endurecimiento a 160°C, son al igual que los valores del corte reticular muy buenas.

20 **Laca 3)** Se mezclaron intensamente 62,9 g de disolución de poliuretano 1), 87,2 g de reticulante II), 1,29 g de Additol XW 395, 1,29 g de Surfynol 104E, 0,1 g de dimetiletanolamina y 39 g de agua destilada. Se obtuvo una laca acuosa transparente exenta de disolvente con un contenido de materia sólida del 38% y un tiempo de vertido conforme a la norma ISO 5 de 38 s. El valor del pH ascendió a 8,5. La laca transparente era estable en el almacenamiento, tras 10 días de almacenamiento a 40°C la viscosidad ascendió a 37 s, el aspecto de la laca no varió.

25 **Laca 4)** Se mezclaron intensamente 43,2 g de disolución de poliuretano 3), 106,8 g de reticulante II), 1,18 g de Additol XW 395, 1,18 g de Surfynol 104E, 0,4 g de dimetiletanolamina y 24 g de agua destilada. Se obtuvo una laca acuosa transparente exenta de disolvente con un contenido de materia sólida del 38% y un tiempo de vertido conforme a la norma ISO 5 de 35 s. El valor del pH ascendió a 8,5. La laca transparente era estable, tras 10 días de almacenamiento a 40°C la viscosidad ascendió a 34 s.

Laca 5) Se mezclaron intensamente 61,8 g de disolución de poliuretano 2), 88,2 g de reticulante II), 1,21 g de Additol XW 395, 1,21 g de Surfynol 104E, 0,1 g de dimetiletanolamina y 21 g de agua destilada.

30 Se obtuvo una laca acuosa transparente exenta de disolvente con un contenido de materia sólida del 40% y un tiempo de vertido conforme a la norma ISO 5 de 40 s. El valor del pH ascendió a 8,5. La laca transparente era estable en el almacenamiento, tras 10 días de almacenamiento a 40°C la viscosidad ascendió a 39 s.

Las lacas se ventilaron después de la aplicación durante 10 minutos a temperatura ambiente y luego se secaron al horno durante 30 minutos a 140°C o en una 2ª serie de ensayos durante 30 minutos a 160°C. Se obtuvieron lacas con muy buena nivelación y óptica de película así como con los siguientes resultados de ensayos:

30' a 140°C	Laca 3)	Laca 5)	Laca 4)
Dureza pendular s	120	68	107
Desprendibilidad 1'	0024	0024	0004
Valor de E mm	10,0	10,0	10,0
Ensayo de impacto	20/20	>80/>80	>80/>80
Corte reticular	0	0	0

30' a 160°C	Laca 3)	Laca 5)	Laca 4)
Dureza pendular s	162	120	181
Desprendibilidad 1'	0003	0003	0003
Valor de E mm	10,0	10,0	10,0
Ensayo de impacto	>80/>80	>80/>80	>80/>80
Corte reticular	0	0	0
Ensayo de pulverización salina sobre acero 144 h de infiltración en una fisura en mm /cantidad de ampollas (0 a 5) tamaño de las ampollas (0 a 5)	8/1/1	12/0/0	11/1/1

5

Se obtienen lacas con excelentes propiedades mecánicas, elevadas durezas en especial a 160°C y excelentes valores de elasticidad y corte reticular. Las propiedades de resistencia frente a sollicitación con disolventes fueron al igual que las resistencias en el ensayo de pulverización salina muy buenas.

10

Las **disoluciones de poliuretano 4), 9), 10), 11), 12) y 14)** acuosas se mezclaron con **reticulante I)**. Después de un día de almacenamiento se extendieron películas con un espesor de película húmeda de 240 µm sobre placas de vidrio, se ventilaron durante 15 minutos a temperatura ambiente y luego se secaron al horno durante 20 minutos a 150°C. Después del enfriamiento de las películas a temperatura ambiente se comprobó mediante un ensayo de frotamiento (100 pasadas dobles con un tampón de algodón impregnado con metiletilcetona) la calidad de la reticulación, además se determinó la dureza pendular:

	Aspecto de la película	100 pasadas dobles de MEC	Dureza pendular (s)
Disolución de poliuretano 4)	transparente, lisa, homogénea	sin cambios	146
Disolución de poliuretano 9)	transparente, lisa, homogénea	sin cambios	148
Disolución de poliuretano 10)	transparente, lisa, homogénea	sin cambios	186
Disolución de poliuretano 11)	transparente, lisa, homogénea	sin cambios	207
Disolución de poliuretano 12)	transparente, lisa, homogénea	sin cambios	222
Disolución de poliuretano 14)	transparente, lisa, homogénea	sin cambios	154

15

Se obtuvieron películas de laca muy bien reticuladas con elevada o muy elevada dureza. Todas las películas mostraron muy buena nivelación, eran transparentes, lisas y homogéneas.

REIVINDICACIONES

1. Disoluciones acuosas de poliuretano que contienen al menos

A) poliuretanos hidroxifuncionales solubles en agua 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 o sus disoluciones acuosas y

B) reticulantes que no contienen grupos isocianato libres y que dado el caso están hidroxifilizados y

C) dado el caso otros oligómeros o polímeros dado el caso hidroxifuncionales disueltos o dispersados en medio acuoso o disueltos en medio orgánico,

presentando las disoluciones acuosas de poliuretano un contenido de materia sólida de 55 a 75% en peso.

2. Disoluciones acuosas de poliuretano conforme a la reivindicación 1, caracterizadas porque estas contienen

A) de 30 a 98% en peso de los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea o de sus disoluciones

B) de 2 a 70% en peso de reticulantes de poliisocianato que presentan grupos isocianato bloqueados, dado el caso modificados hidrófilamente y/o reticulantes de resina amino o de urea y

C) de 0 a 65% en peso de otros oligómeros o polímeros dado el caso hidroxifuncionales disueltos o dispersados en medio acuoso u orgánico,

totalizando los datos de porcentajes el 100% en peso y estando referidos al contenido en materia sólida de la formulación.

3. Disoluciones acuosas de poliuretano conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque los poliuretanos hidroxifuncionales solubles en agua que contienen grupos urea pueden obtenerse por preparación de prepolímeros NCO-funcionales por reacción en una o varias etapas de

a) al menos un agente de hidroxifilización 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 reacción de estos

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.

4. Disoluciones acuosas de poliuretano conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque los poliuretanos hidroxifuncionales solubles en agua que contienen grupos urea pueden obtenerse preparando en primer lugar prepolímeros NCO-funcionales por reacción en una o varias etapas de

a) al menos un agente de hidroxifilización 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

e) se hacen reaccionar 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,

5 y los poliuretanos hidroxifuncionales que contienen grupos urea así obtenidos

f) se disuelven en agua, haciéndose reaccionar antes del 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.

5. Disoluciones acuosas de poliuretano conforme a la reivindicación 3 ó 4, caracterizadas porque en el componente e) se utilizan exclusivamente aminoalcoholes con exclusivamente un grupo amino secundario y 1 ó 2 grupos hidroxilo.

10 6. Disoluciones acuosas de poliuretano conforme a una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque como componente B) se utilizan o resinas reticulantes amino o de urea o resinas reticulantes que contienen grupos NCO bloqueados.

7. Uso de al menos una disolución acuosa de poliuretano conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de lacas y agentes de recubrimiento.