

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 324**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/08** (2006.01)  
**C08G 18/12** (2006.01)  
**C08G 18/66** (2006.01)  
**C08G 18/70** (2006.01)  
**C08G 18/72** (2006.01)  
**C08G 18/78** (2006.01)  
**C09D 175/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2000 E 00111976 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 1065228**

54 Título: **Combinación de aglutinantes para recubrimientos acuosos**

30 Prioridad:

**29.06.1999 DE 19929784**

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:

**IRLE, CHRISTOPH;  
LAAS, HANS-JOSEF;  
KREMER, WOLFGANG;  
ROSCHU, ROLF y  
LÜHMANN, ERHARD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 396 324 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

Combinación de aglutinantes para recubrimientos acuosos

La invención se refiere a combinaciones de aglutinantes para recubrimientos acuosos, a un procedimiento para su preparación y a su uso para el recubrimiento de superficies sometidas a esfuerzos mecánicos.

5 En el recubrimiento de superficies sometidas a esfuerzos mecánicos fuertes tales como suelos de madera, plástico u hormigón, se usan sistemas acuosos de forma creciente. Los requerimientos sobre dichos sistemas de recubrimiento son, sobre todo, alta resistencia frente a productos químicos y agua, pero también frente a daños mecánicos. Estos requerimientos se cumplen ampliamente con dispersiones de poliuretano. Las distintas posibilidades de preparación de dichas dispersiones se resumen, por ejemplo, por D. Dieterich en un artículo general  
10 [D. Dieterich, Prog. Org. Coatings 9, 281 (1981)].

Tal como se sabe por el documento EP-A-0 358 979, la estabilidad química y mecánica de recubrimientos puede mejorarse cuando a dispersiones acuosas que contienen grupos hidroxilo se añaden reticulantes con grupos isocianato libres.

15 Una mejora en la incorporación de dichos reticulantes isocianatofuncionales en dispersiones acuosas se logra cuando los poliisocianatos disponen de grupos hidrófilos. Se describen poliisocianatos hidrófilos, por ejemplo, en el documento EP-B-0 540 985. Dichos poliisocianatos mejoran también la estabilidad química y física de dispersiones exentas de grupos hidroxilo (véase, por ejemplo, Valhinger, I-Lack 64 (12), S. 710 [1996].).

20 Las combinaciones conocidas hasta la fecha por el estado de la técnica de poliisocianato hidrófilo y dispersión de poliuretano tienen, sin embargo, ahora igual que antes, la desventaja de que la realización de la mezcla de los componentes es difícil. Por lo tanto, para obtener una película brillante transparente es necesario un equipo dispersante con cizallamiento alto o si no una dilución previa del reticulante con agua (véase, por ejemplo, Carver S.r.l., Technisches Merkblatt DIVA/ S, DIVA/ O, rev. 04 del 16-02-1998). En condiciones de un recubrimiento manual, tal como es habitual, por ejemplo, en el sellado de parqués, no están disponibles, sin embargo, equipos dispersantes. Sin embargo, si es necesaria una dilución previa del componente endurecedor en una cantidad  
25 definida con exactitud, el uso de barniz 2C es esencialmente complicado.

Por los documentos DE-A-19 847 077 y DE-A-19 822 890 se sabe que poliisocianatos que contienen grupos alofanato presentan una incorporación mejorada en aglutinantes que contienen grupos hidroxilo. Dichos aglutinantes no son adecuados, sin embargo, como aglutinantes solos sin componente endurecedor.

30 Un objetivo de la presente invención era, por lo tanto, proporcionar combinaciones de dispersiones de poliuretano y reticulantes de poliisocianato con las que se obtengan películas de barniz con una resistencia sobresaliente frente a esfuerzos mecánicos y químicos y, también, con los requerimientos de una aplicación artesanal, puedan formularse fácilmente dando una película clara brillante con propiedades de estabilidad sobresalientes. Además, existe el objetivo de encontrar un sistema de recubrimiento que también dé como resultado un recubrimiento duradero sin componente endurecedor. De este modo, en caso de requerimientos correspondientemente más reducidos, tales  
35 como, por ejemplo, el recubrimiento de suelos menos sometidos a esfuerzos menos fuertes, en caso de renunciar a la máxima estabilidad que puede alcanzarse, puede lograrse la ventaja de una aplicación más sencilla sin la incorporación del componente endurecedor.

Sorprendentemente, se ha hallado ahora que el objetivo se puede lograr por medio de la combinación acuosa de aglutinantes de la reivindicación 1.

40 Los diisocianatos (A1) adecuados son básicamente los del intervalo de peso molecular de 140 a 400 g/mol con grupos isocianato unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática tales como, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- ó 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianato-metilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norborno, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-2-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftaleno o mezclas discrecionales de dichos diisocianatos.

50 Preferentemente se trata de poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo mencionado con grupos isocianato unidos exclusivamente de forma alifática y/o cicloalifática. Componentes de partida (A1) muy particularmente preferentes son poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos basados en HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano.

Además, como poliisocianatos (A1) son adecuados cualesquiera poliisocianatos formados a partir de al menos dos diisocianatos, preparados mediante modificación de diisocianatos sencillos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona, tal como se describen, por ejemplo, en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200, documentos DE-A-1 670 666, DE-A-1 954 093,

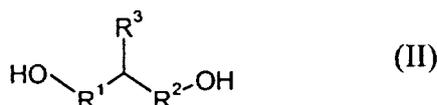
DE-A-2 414 413, DE-A-2 452 532, DE-A-2 641 380, DE-A-3 700 209, DE-A-3 900 053 y DE-A-3 928 503 o EP-A-0 336 205, EP-A-0 339 396 y EP-A-0 798 299.

Los polioles (A2) poliméricos de un intervalo de peso molecular de 400 - 6000 son los habituales que se usan para poliuretanos desde hace ya tiempo con una funcionalidad OH de al menos 1,8 a aproximadamente 4 tales como, por ejemplo, poliacrilatos, poliésteres, poliéteres, policarbonatos, poliéstercarbonatos, poliacetales, poliolefinas y polisiloxanos. Se usan preferentemente polioles de un intervalo de peso molecular de 600 a 2500 con una funcionalidad OH de 2 a 3.

Además del uso de componentes OH difuncionales se considera también, tal como se sabe por la literatura, la terminación del prepolímero de poliuretano con un alcohol (A3) monohidroxílico. Monoalcoholes (A3) adecuados son preferentemente monoalcoholes alifáticos con 1-18 átomos de carbono tales como, por ejemplo, etanol, n-butanol, etilenglicolmonobutíler, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-dodecanol o 1-hexadecanol.

Polioles, aminopolioles o poliaminas con un peso molecular inferior a 400 (A4) que pueden usarse como alargadores de cadena en poliuretanos o dispersiones de poliuretano se describen también en la literatura correspondiente en gran número. Como ejemplos se pueden mencionar: etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol, trimetilolpropano, glicerina e hidrazina, etilendiamina, 1,4-diaminobutano, isoforondiamina y 4,4-diaminodiecilohexilmetano.

Además, las dispersiones de poliuretano según la invención pueden contener polioxialquilenéteres (A5) con al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen una proporción alta (aproximadamente del 30 % en peso al 100 % en peso) de elementos constituyentes que están derivados de óxido de etileno. Se consideran poliéteres estructurados de forma lineal con una funcionalidad entre 1 y 3, pero también compuestos de la fórmula general I



en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente uno de otro significan en cada caso un resto divalente alifático, cicloalifático o aromático con 1 a 18 átomos de C que pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno y/o nitrógeno y R<sup>3</sup> representa un poliéster o preferentemente poliéter no terminado en hidroxilo. De modo particularmente preferente R<sup>3</sup> representa un resto poli(óxido de etileno) terminado en alcoxi.

Los componentes hidroxilo (A2), (A3) y (A4) pueden contener enlaces dobles que, por ejemplo, pueden estar proceder de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga o alcoholes grasos. Una funcionalización con enlaces dobles olefínicos es posible, por ejemplo, mediante la incorporación de grupos alílicos o de ácido acrílico o ácido metacrílico, así como sus ésteres correspondientes.

Los componentes (A3) o (A4) que contienen un grupo iónico o son capaces de construir un grupo iónico son, por ejemplo, ácido dimetilolpropiónico, ácido hidroxipiválico, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO<sub>3</sub>, así como elementos estructurales que pueden transformarse en grupos catiónicos tales como N-metil-dietanolamina. Se usan preferentemente los componentes (A3) o (A4) que disponen de grupos carboxi o carboxilato.

La fabricación de dispersiones PUR (A) acuosas se realiza del modo conocido habitual: Se deja reaccionar el componente poliisocianato con polioli polimérico y alargadores de cadena de bajo peso molecular para dar un poliuretano, usándose conjuntamente dado el caso y ventajosamente un disolvente que, dado el caso, se puede separar de nuevo más tarde. Disolventes adecuados son los disolventes de barnices habituales conocidos de por sí tales como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de etilenglicolmonometil- o -etiléter, 2-acetato de 1-metoxipropilo, acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno, gasolina blanca, mezclas que contienen sobre todo compuestos aromáticos muy sustituidos tales como las disponibles comercialmente con las denominaciones nafta disolvente, Solvesso® (Exxon), Cypar® (Shell), Cyclo Sol® (Shell), Tolu Sol® (Shell), Shellsol® (Shell), ésteres de ácidos carbónicos tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de 1,2-etileno y carbonato de 1,2-propileno, lactonas tales como β-propiolactona, γ-butirolactona, ε-caprolactona y ε-metilcaprolactona, pero también disolventes tales como diacetato de propilenglicol, dietilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldimetiléter, acetato de dietilenglicoletil- y -butiléter, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, o mezclas discrecionales de dichos disolventes.

A continuación, en otra etapa, se transforman grupos capaces de ser sometidos a neutralización en la forma de sal y se obtiene la dispersión con agua. Según el grado de neutralización y el contenido de grupos iónicos la dispersión puede ajustarse en forma de partículas finas, de modo que prácticamente tiene el aspecto de una solución, pero también son posibles ajustes en forma de partículas muy gruesas que también son suficientemente estables. No obstante, son ventajosos tamaños de partícula promedio reducidos < 100 nm o altas proporciones de grupos

hidrófilos, debido a que esto mejora la emulsión del poliisocianato y, con ello, la calidad de la película de barniz. También puede variar el contenido en sólidos entre límites amplios de, por ejemplo, el 20 - 50 %.

5 Los grupos isocianato en exceso se hacen reaccionar después mediante reacción con compuestos polifuncionales reactivos con isocianatos (alargamiento de cadena). Para ello se usa preferentemente agua o las poliaminas ya mencionadas en (A4, de modo particularmente preferente di- y triaminas e hidrazina. También es posible la terminación con una monoamina tal como, por ejemplo, dietilamina, dibutilamina, etanoamina, N-metiletanolamina o N,N-dietanolamina.

10 Además, es posible modificar las dispersiones de poliuretano según la invención con poliacrilatos. Para ello se lleva a cabo en presencia de la dispersión de poliuretano una polimerización en emulsión de monómeros olefinicos insaturados, por ejemplo ésteres de ácido (met)acrílico y alcoholes con 1-18 átomos de C, estireno, ésteres vinílicos o butadieno, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos DE-A-1 953 348, EP-A-0 167 188, EP-A-0 189 945 y EP-A-0 308 115. Los monómeros contienen uno o varios enlaces dobles olefinicos. Además, los monómeros pueden contener grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, epoxi, metilol o acetoacetoxi.

15 En el caso del componente poliisocianato (B) se trata de mezclas de poliisocianatos dispersables en agua con un contenido de unidades de óxido de etileno unidas dentro de la cadena de poliéter (calculado como  $C_2H_4O$ ; peso molecular: 44) del 2 al 50 % en peso, conteniendo las cadenas de poliéter en promedio estadístico de 5 a 35 unidades de óxido de etileno, que están formadas a partir de un componente de isocianato (B1) con una funcionalidad NCO (promedio) de 2,0 a 5,0 con un contenido de grupos isocianato unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática (calculado como NCO; peso molecular: 42) del 8,0 al 27,0 % y un contenido de diisocianatos monoméricos inferior al 1 % en peso y

20 un poli(óxido de alquileo)polieteralcohol (B2) monohidroxílico que presenta, en promedio estadístico, de 5 a 35 unidades de óxido de etileno, y

25 que están caracterizadas porque al menos el 60 % de las cadenas de poliéter están enlazadas a través de grupos alofanato con en cada caso dos moléculas de poliisocianato, en cada caso construidas a partir de al menos dos diisocianatos.

30 El componente (B1) que se usa para la preparación de las mezclas de poliisocianatos (B) dispersables en agua presenta una funcionalidad NCO (promedio) de 2,0 a 5,0, preferentemente de 2,3 a 4,5, un contenido de grupos isocianato del 8,0 al 27,0 % en peso, preferentemente del 14,0 al 24,0 % en peso y un contenido de diisocianatos monoméricos inferior al 1 % en peso, preferentemente inferior al 0,5 % en peso. Está constituido por al menos un poliisocianato orgánico con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente

35 En el caso de los poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del componente (B1) se trata de poliisocianatos formados a partir de al menos dos diisocianatos, preparados mediante modificación de diisocianatos sencillos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, discretionales con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/o oxadiazintriona, tal como se describen por ejemplo en la literatura citada anteriormente para la preparación de los poliisocianatos A1.

40 Diisocianatos adecuados para la preparación de dichos poliisocianatos son básicamente los diisocianatos del intervalo de peso molecular de 140 a 400 g/mol con grupos isocianato unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática tales como, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- ó 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatododecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianato-metilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-2-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftaleno o mezclas discretionales de dichos diisocianatos.

45 En el caso de los componentes (B1) que se usan para la preparación de las mezclas de poliisocianatos dispersables en agua (B) se trata de poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo mencionado con grupos isocianato unidos exclusivamente alifática y/o cicloalifáticamente.

Componentes de partida (B1) muy particularmente preferentes son poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos con estructura de isocianurato basados en HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano.

50 En el caso del componente (B2) se trata de poli(óxido de alquileo)polieteralcoholes monohidroxílicos que presentan, en promedio estadístico, de 5 a 35, preferentemente de 7 a 30 unidades de óxido de etileno por molécula, que pueden obtenerse de un modo conocido mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (véase, por ejemplo, Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim, páginas 31 - 38).

55 Como moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación de estos polieteralcoholes (B2) se pueden mencionar a modo de ejemplo: monoalcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-

- butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isómeros, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles o hidroxiciclohexanoles isoméricos, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico, alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleílico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles o metoxifenoles isoméricos,
- 5 alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, n-metil- y n-etilciclohexilamina o dicitlohexilamina, así como aminas heterocíclicas secundarias tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol.
- Moléculas iniciadoras preferentes son monoalcoholes con hasta 4 átomos de carbono. De modo particularmente
- 10 preferente se usa como molécula iniciadora metanol.
- Óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son, por ejemplo, óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden usarse en la reacción de alcoxilación en secuencias discrecionales o también en mezcla.
- En el caso de poli(óxido de alquileo)polieteralcoholes (B2) se trata bien de poli(óxido de etileno)poliéteres puros o poli(óxido de etileno)poliéteres mixtos, comprendiendo sus unidades de óxido de alquileo al menos el 30 % en moles, preferentemente al menos el 40 % en moles, de unidades de óxido de etileno.
- 15 Componentes de partida (B2) adecuados para la preparación de mezclas de poliisocianatos (B) dispersables en agua son polietilenglicolmonometileteralcoholes puros que presentan, en promedio estadístico, de 7 a 30, de modo muy particularmente preferente de 7 a 25, unidades de óxido de etileno.
- Dado el caso, pero menos preferente, pueden usarse adicionalmente conjuntamente con los polieteralcoholes (B2)
- 20 en cantidades secundarias además otros compuestos reactivos frente a isocianatos con grupos aniónicos o catiónicos, por ejemplo con grupos carboxilato, sulfonato o amonio, como componentes estructurales hidrófilos. Para la preparación de mezclas de poliisocianatos (B) se hacen reaccionar entre sí los componentes de partida (B1) y (B2) a temperaturas de 40 a 180 °C, preferentemente de 50 a 150 °C, observando una proporción en equivalentes de NCO/OH de 6:1 a 400:1, preferentemente de 8:1 a 140:1, de tal modo que al menos el 60 % en moles,
- 25 preferentemente al menos el 80 % en moles, de modo particularmente preferente al menos el 90 % en moles de los grupos uretano formados primeramente mediante la reacción NCO/OH reaccionen posteriormente dando grupos alofanato.
- A este respecto, para acelerar la reacción de alofanatización pueden usarse conjuntamente, dado el caso, catalizadores adecuados. A este respecto se trata de los catalizadores de alofanatización conocidos habituales, por
- 30 ejemplo de carboxilatos metálicos, quelatos metálicos o aminas terciarias del tipo que se describe en el documento GB-A-0 994 890, de agentes de alquilación del tipo que se describe en el documento US-PS 3.769.318 o de ácidos fuertes tales como los que se describen a modo de ejemplo en el documento EP-A-0 000 194.
- Catalizadores de alofanatización adecuados son particularmente compuestos de cinc tales como, por ejemplo, estearato de cinc (II), n-octanoato de cinc (II), 2-etil-1-hexanoato de cinc (II), naftenato de cinc (II) o acetilacetato de cinc (II), compuestos de estaño tales como, por ejemplo, n-octanoato de estaño (II), 2-etil-1-hexanoato de estaño (II), laurato de estaño (II), óxido de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño o diacetato de dioctilestaño, tri(etilaceto-acetato) de aluminio, cloruro de hierro (III), octoato de potasio, compuestos de manganeso, cobalto o níquel, así como ácidos fuertes tales como ácido trifluoroacético, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fosfórico o ácido perclórico, o
- 35 mezclas discrecionales de estos catalizadores.
- Para la preparación de mezclas de poliisocianatos (B) dispersables en agua también son adecuados como catalizadores los compuestos que además de la reacción de alofanatización también catalizan la trimerización de grupos isocianato con formación de estructuras de isocianurato. Dichos catalizadores se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-0 649 866, página 4, línea 7 a página 5, línea 15.
- 45 Catalizadores adecuados para la preparación de las mezclas de poliisocianatos (B) dispersables en agua (B) son compuestos de cinc del tipo mencionado anteriormente. Es muy particularmente adecuado el uso de octanoato de cinc (II), 2-etil-1-exanoato de cinc (II) y/o estearato de cinc (II).
- Estos catalizadores se usan en cantidades de hasta el 5 % en peso, preferentemente del 0,005 al 1 % en peso, con respecto al peso total de los asociados de reacción.
- 50 La adición a la mezcla de reacción puede realizarse, a este respecto, usando cualquier procedimiento. De este modo es posible, por ejemplo, añadir el catalizador que, dado el caso, se va usar, bien al componente poliisocianato (B1) y/o bien al componente poliéter (B2) antes del comienzo de la reacción propiamente dicha. También es posible añadir el catalizador a la mezcla de reacción en cualquier punto temporal durante la reacción de uretanización o en el sentido de una realización de la reacción en dos etapas también después de la uretanización, es decir, cuando se
- 55 ha alcanzado el contenido de NCO teórico correspondiente a una reacción total de grupos isocianato e hidroxilo.

El seguimiento del transcurso de la reacción puede realizarse, por ejemplo, mediante determinación valorimétrica del contenido de NCO. Después de lograr el contenido de NCO pretendido, preferentemente cuando la proporción molar de grupos alofanato con respecto a grupos uretano en la mezcla de reacción es al menos 4 : 1, de modo particularmente preferente 9 : 1, la reacción se interrumpe. Esto puede realizarse en un transcurso de la reacción puramente térmico, por ejemplo, mediante enfriamiento de la mezcla de reacción a temperatura ambiente. En caso de uso conjunto preferente de un catalizador de alofanatización del tipo mencionado, la reacción se detiene, en general, no obstante, con la adición de venenos catalíticos adecuados, por ejemplo cloruros de ácidos tales como cloruro de benzoílo o dicloruro de isoftaloílo.

Por lo demás, se eligen en la preparación de las mezclas de poliisocianatos (B) dispersables en agua el tipo y la proporción de cantidades de los componentes de partida en el marco de los datos indicados de modo que las mezclas de poliisocianatos resultantes correspondan a los datos indicados anteriormente en a) a c), siendo a) la funcionalidad promedio de NCO preferentemente de 2,3 a 9,9, de modo particularmente preferente de 2,8 a 5,8, b) el contenido de NCO preferentemente del 6,0 al 22,5 % en peso, de modo particularmente preferente del 8,5 al 21,5 % en peso y c) el contenido de unidades de óxido de etileno unidas dentro de las cadenas de poliéter preferentemente del 5 al 40 % en peso, de modo particularmente preferente del 7 al 25 % en peso.

Los datos indicados con respecto a la funcionalidad NCO de las mezclas de poliisocianatos dispersables en agua (B) se refieren, a este respecto, al valor que puede determinarse matemáticamente a partir del tipo y funcionalidad de los componentes de partida según la fórmula

$$F = \frac{\sum \text{eq NCO} - \sum (1 + x) \cdot \text{mol OH}}{\sum \left( \frac{\text{eq NCO}}{f_{\text{NCO}}} \right) + \sum \text{mol OH} - \sum (1 + x) \cdot \text{mol OH}}$$

en la que x significa la proporción de grupos uretano transformados en grupos alofanato en el procedimiento según la invención. La funcionalidad NCO de los poliisocianatos de partida B1) puede calcularse a partir del contenido de NCO y del peso molecular determinado por ejemplo mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) u ósmosis por presión de vapor.

La preparación de las mezclas de poliisocianatos (B) dispersables en agua puede llevarse a cabo dado el caso en un disolvente inerte frente a grupos isocianato adecuado. Disolventes adecuados son, por ejemplo, los disolventes de barnices habituales conocidos por sí mismos tales como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de etilenglicolmonometil- o -etiléter, 2-acetato de 1-metoxipropilo, acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno, gasolina blanca, mezclas que sobre todo contienen compuestos aromáticos altamente sustituidos tales como, por ejemplo, los disponibles comercialmente con las denominaciones nafta disolvente, Solvesso® (Exxon), Cypar® (Shell), Cyclo Sol® (Shell), ésteres de ácidos carbónicos tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de 1,2-etileno y carbonato de 1,2-propileno, lactosas tales como β-propiolactona, γ-butirolactona, ε-caprolactona y ε-metilcaprolactona, pero también disolventes tales como diacetato de propilenglicol, dietilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldimetiléter, acetato de dietilenglicoletil- y -butiléter, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, o mezclas discrecionales de dichos disolventes.

Las combinaciones de aglutinantes según la invención se usan preferentemente para la formulación de recubrimientos. A este respecto se usan según la invención dispersiones de poliuretano solas o en combinación con otros aglutinantes acuosos que también pueden ser hidroxil- o aminofuncionales. Dichos aglutinantes acuosos pueden construirse, por ejemplo, a partir de polímeros de poliéster, poliacrilato, poliepóxido o poliuretano con grupos hidroxilo o amino. También es posible la combinación con otros aglutinantes que no contengan ningún grupo hidroxilo o amino. Como ejemplos se pueden mencionar: polimerizados en emulsión de poliacrilato o poliacrilato-poliestireno o aglutinantes endurecibles por radiación.

Los siguientes ejemplos explican la invención. La expresión "grado de alofanatización" deasigna la proporción en porcentaje que puede calcularse a partir del contenido de NCO de grupos uretano generados a partir de poliéteralcohol y poliisocianato transformados en grupos alofanato. Todos los datos de porcentajes anteriores se refieren al peso.

## Ejemplos

**Ejemplo D1:** Dispersión de poliuretano 1

Se calientan 389 g de un poliéster de ácido adípico, hexanodiol y neopentilglicol (índice de hidroxilo 112 mg de KOH/g), 28 g de neopentilglicol, 39 g de ácido dimetilolpropiónico y 220 g de N-metilpirrolidona a 70 °C y se agitan hasta que se ha formado una solución clara. A continuación se añade una mezcla de 157 g de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano y 199 g de isoforondiisocianato. Se genera una reacción exotérmica. La preparación se mantiene a 100 °C hasta que el contenido de NCO es del 4,3 % en peso. Ahora se enfría a 50 °C y se añaden 30 g de trietilamina y se homogeneiza mediante una agitación de 10 minutos. Después se dispersan 850 g de la solución de resina neutralizada con agitación en 940 g de agua calentada a 42 °C con agitación. Se agita durante otros 5 min y después se añade una solución de 9,2 g de etilendiamina y 10,5 g de dietilentiamina en 104 g de agua en un periodo de 20 min. El producto es una dispersión de poliuretano con un tamaño de partícula promedio de 58 nm (determinado mediante espectroscopia de correlación de láser).

#### Ejemplo D2: Dispersión de poliuretano 2

Se calientan 525,0 g de un poliéster de ácido adípico y hexanodiol (índice de OH 70 mg de KOH/g, índice de acidez 0,9 mg de KOH/g), 124,3 g de 1,6-hexanodiol, 44,9 g de ácido dimetilolpropiónico y 183,6 g de N-metilpirrolidona a 70 °C y se agita hasta que se ha formado una solución clara. A continuación se añaden 535,0 g de isoforondiisocianato y la preparación se calienta a 80 °C. A esta temperatura se agita hasta que el contenido de isocianato de la solución de prepólímero preparada de este modo es del 4,2 %. Ahora se enfría a 70 °C y se añaden 33,8 g de trietilamina. En un segundo matraz de tres bocas de 2 litros con termómetro interno y agitador se disponen 1665,0 g de agua a 40 °C. Después se añaden 1250 g del prepólímero con agitación vigorosa de modo que la temperatura no supere 40 °C. Para ello se enfría con un baño de agua/hielo. La dispersión se enfría a 20 °C. A continuación, en un periodo de 15 min se añade una solución de 28,2 g de etilendiamina en 184,5 g de agua. Después, a 30 °C, se agita la dispersión hasta que no pueda detectarse ningún isocianato por espectroscopia infrarroja. El producto es una dispersión de poliuretano con un tamaño de partícula promedio de 66 nm (determinado mediante espectroscopia de correlación de láser).

#### Ejemplo D3: Dispersión de poliuretano 3

Se calientan 366,9 g de un poliéster de ácido adípico, hexanodiol y neopentilglicol (índice de hidroxilo 112 mg de KOH/g), 26,4 g de neopentilglicol, 37,2 g de ácido dimetilolpropiónico y 342,9 g de dipropilenglicoldimetiléter a 70 °C y se agitan hasta que se ha formado una solución clara. Ahora se añaden 369,7 g de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano y 0,8 g de dilaurato de dibutilestaño. Se genera una reacción exotérmica. La preparación se mantiene a 75 °C hasta que el contenido de NCO es del 3,8 % en peso. Ahora se enfría a 40 °C y se añaden 28 g de trietilamina y se homogeneiza mediante una agitación de 10 minutos. Después se dispersan 1.000 g de la solución de resina neutralizada con agitación en 939,2 g de agua calentada a 22 °C con agitación. Se agita durante otros 10 min y después se añade una solución de 11,9 g de etilendiamina y 13,6 g de dietilentiamina en 83,3 g de agua en un periodo de 20 min. El producto es una dispersión de poliuretano con un tamaño de partícula promedio de 37 nm (determinado mediante espectroscopia de correlación de láser).

#### 35 Ejemplo I1: Mezcla de poliisocianatos dispersable en agua, según la invención

Se disponen 870 g (4,50 eq) de un poliisocianato que contiene grupos isocianurato a base de 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido de NCO del 21,7 %, una funcionalidad NCO promedio de 3,5 (según GPC), un contenido de HDI monomérico del 0,1 % y una viscosidad de 3000 mPas (23 °C) a 100 °C con nitrógeno seco y agitación, se añaden en un periodo de 30 min 130 g (0,37 val) de un poli(óxido de etileno)poliéter monofuncional iniciado con metanol de un peso molecular promedio de 350, correspondiente a una proporción de equivalentes de NCO/OH de 12 : 1, y a continuación a esta temperatura se agita adicionalmente hasta que el contenido de NCO de la mezcla, después de aproximadamente 2 horas, tenga un valor del 17,3 % correspondiente a la uretanización completa. Mediante la adición de 0,01 g de 2-etil-1-hexanoato de cinc(II) se inicia la reacción de alofanatización. A este respecto, la temperatura de la mezcla de reacción aumenta hasta 106 °C debido al calor de reacción liberado. Después de extinguirse la exotermia, aproximadamente 30 min después de la adición del catalizador, la reacción se interrumpe añadiendo 0,01 g de cloruro de benzoílo y la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente. Se obtiene una mezcla de poliisocianatos según la invención clara prácticamente incolora con los datos característicos siguientes:

Contenido de NCO: 15,9 %

50 Viscosidad (23 °C): 6400 mPas

Contenido de óxido de etileno: 11,8 %

Grado de alofanatización: 93 %

#### Ejemplo I2: Poliisocianato comparativo, según el documento EP-B-0 540 985

55 Se disponen 870 g (4,50 val) del poliisocianato que contiene grupos isocianurato a base de HDI descrito en el ejemplo 3 a 100 °C con atmósfera de nitrógeno seco y agitación, se añaden en un periodo de 30 min 130 g (0,37 val) del polieteralcohol descrito en el ejemplo 3 y a esta temperatura se agita adicionalmente hasta que el contenido de



## ES 2 396 324 T3

(continuación)

73	con la uña se daña ligeramente	arañazo claramente reconocible
4	se puede eliminar	superficie quemada

5 Los resultados de las pruebas siguientes muestran las propiedades de estabilidad valiosas de barnices 2C de los ejemplos según la invención frente a los barnices 1C correspondientes, así como las buenas propiedades ópticas (brillo u opacidad) del ejemplo 3 frente al ejemplo 4. Simultáneamente, se aprecia que también los barnices 1C (ensayos 1 y 4) sin endurecedor de isocianato son adecuados en caso de requerimientos reducidos con respecto a su estabilidad como agentes de recubrimiento.

	Ensayo 1 (1C)	Ensayo 2 (2C)	Ensayo 3 (2C)
Combinación	D1	D1/1	D1/12
Incorporación	-	ok	ok
Secado por presión (h)	1,7	2,5	1,5
Dureza pendular 1d/7d	64/105	46/99	46/76
Alcohol (30 min)	3	1	3
Acetona (10 s)	3	1	1
Resistencia a suela de zapato	4	0	0
Desgaste (mg)	29	15	13
Brillo (60°)	89	87	< 50
Transparencia	transparente	transparente	opaco
	Ensayo 4 (1C)	Ensayo 5 (2C)	Ensayo 6 (2C)
Combinación	D2	D2/11	D2/12
Incorporación	-	ok	ok
Secado por presión (h)	1,5	1,5	1,5
Dureza pendular 1d/7d	104/137	59/127	57/130
Alcohol (30 min)	1	1	1
Acetona (10 s)	4	1	1
Resistencia a suela de zapato	4	0	0
Valor de desgaste (mg)	18	15	16
Brillo (60°)	88	88	49
Transparencia	transparente	transparente	opaco

**REIVINDICACIONES**

**1. Combinación acuosa de aglutinantes constituida por**

70 - 99 % de una dispersión de poliuretano A) con un índice de OH < 10 mg de KOH/g de resina sólida, estando formada la dispersión de poliuretano A) a partir de

5 A1. 5 - 70 % de diisocianatos del intervalo de peso molecular de 140 a 400, con grupos isocianato unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática,

A2. 10 - 80 % de polioles poliméricos con pesos moleculares promedio de 400 a 6000,

A3. 0 - 10 % de monoalcoholes o monoaminas,

10 A4. 0,5 - 15 % de polioles, aminopolioles o poliaminas con un peso molecular inferior a 400, conteniendo preferentemente uno o varios de los compuestos (A3) y/o (A4) un grupo iónico o siendo capaces de formar un grupo iónico y

A5. 0 - 20 % de polioxialquilenéteres con al menos un grupo hidroxilo o amino,

15 1 - 30 % de una mezcla de poliisocianatos B) dispersable en agua con un contenido de unidades de óxido de etileno unidas dentro de las cadenas de poliéter (calculado como C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O; peso molecular: 44) del 2 al 50 % en peso, conteniendo las cadenas de poliéter en promedio estadístico de 5 a 35 unidades de óxido de etileno,

20 que está formada a partir de un componente de isocianato (B1) con una funcionalidad NCO (promedio) de 2,0 a 5,0 con un contenido de grupos isocianato unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática (calculado como NCO; peso molecular: 42) del 8,0 al 27,0 % y un contenido de diisocianatos monoméricos inferior al 1 % en peso y un poli(óxido de alquileo)polieteralcohol (B2) monohidroxílico que presenta, en promedio estadístico, de 5 a 35 unidades de óxido de etileno, y

que **está caracterizada porque** al menos el 60 % de las cadenas de poliéter están enlazadas a través de grupos afofanato con en cada caso dos moléculas de poliisocianato, en cada caso formadas a partir de al menos dos diisocianatos,

25 teniendo en cuenta que los datos de porcentaje se refieren al peso de las porciones no volátiles y su suma es el 100 %.

**2. Combinación acuosa de aglutinantes según la reivindicación 1, caracterizada porque** la dispersión de poliuretano presenta (A) un índice de OH < 10 mg de KOH/ g y un tamaño de partícula promedio < 100 nm.

30 **3. Combinación acuosa de aglutinantes según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada porque** la dispersión de poliuretano está formada a partir de un componente de poliisocianato (A1) constituido por isoforondiisocianato y/o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano.

**4. Combinación acuosa de aglutinantes según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque** el componente de poliisocianato (B1) presenta una funcionalidad de 2,3 a 4,5 y un contenido de grupos isocianato del 14,0 al 24,0 %.

35 **5. Procedimiento de fabricación de un barniz de dos componentes a base de una combinación de aglutinantes según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque** el componente endurecedor de isocianato (B), dado el caso disuelto en un disolvente adecuado, se incorpora al aglutinante basado en la dispersión de poliuretano (A).

**6. Uso de combinaciones de aglutinantes según las reivindicaciones 1 a 4 en recubrimientos y adhesivos.**

**7. Uso de combinaciones de aglutinantes según las reivindicaciones 1 a 4 para recubrir suelos.**